

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ingeniería Química I



**ESTUDIO DE MATERIALES ADSORBENTES PARA
EL TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS
CON COLORANTES**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR**

María Mestanza Mateos

Bajo la dirección de los doctores

Araceli Rodríguez Rodríguez
Juan García Rodríguez

Madrid, 2012

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



ESTUDIO DE MATERIALES ADSORBENTES PARA EL
TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON
COLORANTES.

TESIS DOCTORAL

MARÍA MESTANZA MATEOS

Madrid, 2012



D^a ARACELI RODRÍGUEZ RODRÍGUEZ Y D. JUAN GARCÍA RODRÍGUEZ,
PROFESORES TITULARES DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
DE LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID,

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo de investigación, titulado “ESTUDIO DE MATERIALES ADSORBENTES PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS CONTAMINADAS CON COLORANTES” constituye la Tesis Doctoral que presenta la ingeniera química D^a María Mestanza Mateos para aspirar al grado de Doctor, y ha sido realizada en los laboratorios del departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid bajo nuestra dirección.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Madrid a veinticuatro de Enero de 2012.

D^a Araceli Rodríguez Rodríguez

D Juan García Rodríguez

Índice

1. Resumen	7
2. Introducción	13
1. Situación actual.	15
2. Legislación.	16
3. Tratamientos de aguas residuales.	17
4. Adsorción.	19
I. Equilibrio de adsorción.	21
II. Cinética de adsorción.	26
III. Sistemas de adsorción más utilizados. Equipos de adsorción.	32
IV. Adsorbentes más comunes.	32
V. Adsorbatos: los colorantes.	47
VI. Adsorción en el tratamiento de las aguas residuales.	49

5.	Objeto y alcance.....	51
6.	Bibliografía.....	52
3.	Materiales y procedimientos.....	65
1.	Productos empleados.....	67
I.	<i>Gases.</i>	67
II.	<i>Líquidos.</i>	67
III.	<i>Sólidos.</i>	67
2.	Instalaciones y equipos. Procedimiento experimental.....	70
I.	<i>Preparación y caracterización de los adsorbentes.</i>	70
II.	<i>Experimentos de adsorción.</i>	77
3.	Bibliografía.....	79
4.	Carbón activado.....	81
1.	Introducción.....	85
2.	Materiales y procedimiento experimental.....	87
I.	<i>Materiales.</i>	87
II.	<i>Procedimiento experimental.</i>	87
3.	Resultados experimentales y discusión.....	88
I.	<i>Caracterización del adsorbente.</i>	88
II.	<i>Resultados de adsorción.</i>	92
4.	Conclusiones.....	104
5.	Bibliografía.....	105
5.	Nanofibras y nanotubos de carbón.....	111
1.	Introducción.....	115
2.	Materiales y procedimientos.....	116

I.	<i>Materiales.</i>	116
II.	<i>Procedimiento experimental.</i>	116
3.	Resultados experimentales y discusión.	118
I.	<i>Caracterización de los adsorbentes.</i>	118
II.	<i>Experimentos de adsorción.</i>	123
4.	Conclusiones.	134
5.	Bibliografía.	135
6.	Chitosan.	139
1.	Introducción.	143
2.	Materiales y procedimientos.	146
I.	<i>Materiales.</i>	146
II.	<i>Procedimiento experimental.</i>	146
3.	Resultados experimentales y discusión.	148
I.	<i>Caracterización del adsorbente.</i>	148
II.	<i>Experimentos de adsorción.</i>	150
III.	<i>Regeneración del adsorbente. Desorción del colorante.</i>	157
4.	Conclusiones.	157
5.	Bibliografía.	158
7.	Sepiolitas.	163
1.	Introducción.	167
2.	Materiales y procedimientos.	168
I.	<i>Materiales.</i>	168
II.	<i>Procedimiento experimental.</i>	169
3.	Resultados experimentales y discusión.	170

I.	<i>Caracterización de los adsorbentes.</i>	170
II.	<i>Resultados de adsorción.</i>	175
4.	Conclusiones.	191
5.	Bibliografía.	192
8.	Arcillas laminares.	197
1.	Introducción.	201
2.	Materiales y procedimientos.	204
I.	<i>Materiales.</i>	204
II.	<i>Procedimiento experimental.</i>	205
3.	Resultados experimentales y discusión.	207
I.	<i>Caracterización de los adsorbentes.</i>	207
II.	<i>Adsorción de colorantes sobre bentonita.</i>	218
III.	<i>Adsorción de colorantes sobre caolinita.</i>	220
IV.	<i>Adsorción de colorantes sobre tierra de Fuller.</i>	222
V.	<i>Adsorción de colorantes sobre hidrotalcita.</i>	224
VI.	<i>Adsorción de colorantes sobre Syntal HSA 696.</i>	225
VII.	<i>Termodinámica de los procesos de adsorción sobre los materiales inorgánicos seleccionados.</i>	232
4.	Conclusiones.	232
5.	Bibliografía.	234
9.	Xerogeles de carbón.	239
1.	Introducción.	243
2.	Materiales y procedimientos.	244
I.	<i>Materiales.</i>	244

II.	<i>Procedimiento experimental.</i>	245
3.	Resultados experimentales y discusión: 1. Aerogeles de carbón.	249
I.	<i>Caracterización del adsorbente.</i>	249
II.	<i>Adsorción de colorantes sobre aerogeles de carbón.</i>	252
4.	Resultados experimentales y discusión: 2. Xerogeles de carbón.	255
I.	<i>Xerogel estándar</i>	255
II.	<i>Modificación de las condiciones de síntesis.</i>	258
III.	<i>Tratamientos de funcionalización.</i>	269
IV.	<i>Xerogel optimizado para la adsorción de MB y OII.</i>	278
5.	Conclusiones.	285
6.	Bibliografía.	287
10.	Conclusiones.	293
11.	Anexos.	299
1.	Anexo 1: Carbón activado.	301
2.	Anexo 2: Funciones de error.	309
3.	Anexo 3: Sepiolitas.	310
4.	Anexo 4: Arcillas laminares.	311

1. Resumen

El presente trabajo forma parte de una línea de investigación que se viene desarrollando en el grupo de investigación de Catálisis y Procesos de Separación (CyPS) del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid, relacionada con el tratamiento de aguas contaminadas con materia orgánica. En esta línea se han desarrollado diversos proyectos generales, tales como “Tratamiento y reutilización de aguas residuales para un desarrollo sostenible-TRAGUA” (CSD2006-044) del Ministerio de Ciencia e Innovación, en el Programa Consolider-Ingenio2010 y “Red madrileña de tratamientos avanzados para aguas residuales con contaminantes no biodegradables-REMTAVARES” de la Comunidad de Madrid.

De manera más específica, el presente trabajo se dirige hacia el estudio de la eliminación de colorantes presentes en estas aguas por medio de un proceso combinado de adsorción y oxidación húmeda, en el ámbito de dos proyectos titulados “Procesos combinados de adsorción y oxidación húmeda para el tratamiento de aguas residuales de industrias de impresión y artes gráficas” (CTQ2008-02728) del Ministerio de Educación y Ciencia y “Aplicación de procesos de oxidación avanzada en la depuración de las aguas residuales de las industrias derivadas del sector del papel y tintas” (PR34/07-15913) financiado por UCM/Santander.

Las industrias que producen efluentes líquidos coloreados son numerosas. Por ejemplo, la industria textil genera entre 100 y 170 ml de agua residual coloreada por cada kilogramo de producto. Por tanto, resulta necesario encontrar métodos de tratamiento eficaces que permitan eliminar los colorantes presentes en estos efluentes. Las técnicas de oxidación destruyen el colorante en disolución. Sin embargo, no se pueden aplicar en todo el intervalo de concentraciones y son mucho más sensibles ante variaciones en el medio de reacción que la adsorción. La adsorción, a pesar de que no elimina el soluto de manera permanente, es una técnica muy robusta y aplicable en un amplio intervalo de concentraciones.

Fundamentalmente, para poder caracterizar un proceso de adsorción es necesario conocer las condiciones de equilibrio del sistema y la velocidad con la que se alcanzan. Para ello se dispone de numerosos modelos, tanto de equilibrio (Langmuir, Freundlich, Sips, Toth, Redlich-Peterson...) como cinéticos (ecuación de Lagergren, Bangham, pseudosegundo orden...).

Para que un sólido pueda ser empleado como adsorbente en un determinado sistema debe cumplir una serie de condiciones, tales como inercia química ante las especies presentes en el medio, resistencia mecánica, alta capacidad de adsorción... Es decir, un sólido puede ser un buen adsorbente en un determinado sistema y no serlo en otras condiciones.

En esta memoria se presentan los resultados experimentales de la adsorción de Methylene Blue (MB) y Orange II (OII) sobre una serie de adsorbentes, que han sido elegidos tanto por sus propiedades físicas como por su disponibilidad o bajo coste. A continuación se exponen los resultados más relevantes obtenidos con cada material.

En primer lugar, se ensayó el **carbón activado** ya que es uno de los sólidos más utilizados en el tratamiento de aguas residuales. Se puede afirmar que el carbón activado es el adsorbente más versátil por su alta superficie específica y su heterogeneidad en cuanto a química superficial. Las publicaciones sobre el empleo de este material en la adsorción de colorantes son muy numerosas y constituye un material de referencia para comparar el comportamiento del resto de los materiales.

Se comprobó que el carbón activado F-400 (Calgon, Francia) presenta una $S_{\text{BET}} = 998 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ con una porosidad eminentemente microporosa. Los análisis FTIR muestran una química superficial compleja, rica en grupos funcionales oxigenados.

Se ha determinado el efecto del pH sobre el equilibrio de adsorción maximizándose la capacidad de adsorción de MB a pH=7 y la de OII a pH=3. La adsorción de ambos colorantes presenta un comportamiento endotérmico y puede ser correctamente modelada a través de la ecuación de Langmuir. A 30 °C, la capacidad de adsorción de MB es de aproximadamente $470 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ y la de OII algo menor ($380 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$). La cinética de adsorción sigue en todos los casos un modelo de pseudosegundo orden.

La naturaleza química anfótera de la superficie carbonosa permite adsorber colorantes, tanto aniónicos como catiónicos. El problema que presenta el carbón activado como adsorbente es el alto tiempo de equilibrio. Por tanto, el estudio de otros adsorbentes de naturaleza carbonosa con una estructura porosa tal que permita difusiones intrapartícula más rápidas resulta particularmente interesante. Los **nanotubos (NTC) y las nanofibras de carbón (NFC)** son materiales de aparición reciente y su empleo como adsorbentes está prácticamente inexplorado. El estudio de la adsorción de MB y OII sobre NFC y NTC reveló que ésta es poco sensible ante cambios de pH y que el efecto de la temperatura sobre el equilibrio es mucho más acentuado en el caso de NTC que de NFC. Para poder modelar dichos equilibrios es necesario recurrir a los modelos de Toth o de Sips. Las capacidades de adsorción varían de la siguiente manera $q_e \text{ NFC+OII} > q_e \text{ NTC+OII} > q_e \text{ NFC+MB} > q_e \text{ NTC+MB}$.

La S_{BET} de NTC es 162 y de NFC 199 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, siendo su distribución de tamaño de poro esencialmente mesoporosa. Esta característica, unida a su pequeño tamaño de partícula hace que las cinéticas de adsorción de MB y OII sean muy rápidas, con tiempos de equilibrio inferiores a 200 minutos.

Se ha comprobado cómo, al emplear adsorbentes carbonosos, la propiedad fundamental del sólido que determina la adsorción de colorantes es la estructura porosa. Elevadas superficies específicas conllevan altas capacidades de adsorción, pero un tamaño medio de poro pequeño conduce a una baja velocidad de adsorción. Por tanto, resulta necesario encontrar un material con química superficial carbonosa pero con una estructura porosa que permita alcanzar altas capacidades de adsorción en tiempos cortos.

Los **xerogeles de carbón** son materiales carbonosos con una distribución de tamaño de poro controlable. Las condiciones de síntesis que más influyen sobre la capacidad de adsorción de MB y OII son varias. Entre las más significativas, destacan el pH de síntesis, que maximiza la capacidad del material cuando es 5.5, y el tratamiento de funcionalización, siendo la activación del sólido con una corriente de oxígeno diluido al 5 % durante 5 horas a 450 °C el que conduce a una mayor q_e . De esta manera, se sintetizó un sólido con poros grandes, una S_{BET} cercana a 950 m²·g⁻¹ y con una capacidad de adsorción de MB de alrededor de 350 mg·g⁻¹. La q_e de OII resulta algo menor y exotérmica. Los datos cinéticos obtenidos revelaron que la adsorción de MB presenta una cinética de pseudosegundo orden, más rápida que la del carbón activado.

Otro grupo importante de materiales son los bioadsorbentes. El **chitosan** es un biopolímero obtenido del exoesqueleto de los mariscos. La alta producción de restos de estos exoesqueletos en la industria alimentaria hace que la fuente de quitina y su derivado, el chitosan, sea barata y abundante. Por tanto, el empleo de estos desperdicios como fuente de adsorbentes no sólo reduce el problema de la gestión del residuo, sino que además permite obtener un beneficio económico. Se ha estudiado la viabilidad de emplear un chitosan comercial en polvo como adsorbente de MB y OII, destacando la importantísima dependencia de la capacidad de adsorción con el pH del medio. A pH ácido, la estructura del polímero se protona dando lugar a un polication cuya capacidad de retención de aniones es muy alta. Esta singularidad del chitosan provoca que la capacidad de adsorción de OII sobre éste sea mucho más elevada que la de MB. Sin embargo para alcanzar capacidades de adsorción de OII superiores a 1600 mg·g⁻¹ es necesario controlar el pH del medio para lo cual se requiere el empleo de una disolución tampón citrato-fosfato, produciéndose una adsorción competitiva entre el citrato y el OII que dan lugar a isothermas tipo S modelables mediante la ecuación de Sips.

Finalmente, las arcillas configuran un grupo de materiales que por su abundancia y bajo coste resultan atractivos adsorbentes. Se pueden clasificar en arcillas aniónicas o catiónicas, y en arcillas laminares o fibrosas.

La **sepiolita** es una arcilla catiónica fibrosa, de la cual España es su principal productor. El **Pansil** es una sepiolita comercial de la marca TOLSA S.A. Al emplear

ambos como adsorbentes se encontró que su capacidad de adsorción es mucho mayor para MB que para OII. Sin embargo, el comportamiento de los equilibrios de adsorción de MB varía en función del sólido adsorbente: endotérmico para la sepiolita pero exotérmico para Pansil. La adsorción de MB sobre sepiolita describe una cinética de pseudosegundo orden, que se puede estudiar a través del modelo de difusión intrapartícula por tramos de linealidad.

Además se han estudiado cinco **arcillas laminares**, tres catiónicas (bentonita, caolinita y tierra de Fuller) y dos aniónicas (dos tipos de hidrotalcitas) como adsorbentes de MB y OII. Las fuerzas principales que gobiernan la adsorción de los colorantes sobre las arcillas son de naturaleza electrostática, comprobándose cómo las arcillas catiónicas adsorben el colorante catiónico y las aniónicas el colorante aniónico.

En un intento de relacionar las capacidades de adsorción con la estructura, se procedió a una caracterización exhaustiva de los sólidos, haciendo especial hincapié en la determinación de sus fases cristalinas, lo que permitió determinar la composición de los materiales, ya que varios de ellos no son materiales puros sino que son mezcla de varios materiales arcillosos.

La capacidad de adsorción de MB sigue la siguiente tendencia: bentonita > tierra de Fuller > caolinita. En cuanto a las arcillas aniónicas destaca el comportamiento del Syntal HSA 696. Al calcinar este material a 450 °C pierde el anión carbonato interlaminar. Si se emplea como adsorbente de OII una vez calcinado utiliza las moléculas aniónicas de colorante para recuperar su estructura doble laminar, alcanzándose capacidades superiores a 900 mg·g⁻¹.

2. Introducción

Palabras clave: aguas residuales, contaminación, colorante, adsorción.

1. Situación actual.

La presencia de colorantes en las aguas residuales supone una grave problemática desde el punto de vista medioambiental, no sólo por sus efectos tóxicos sino también estéticos. Se estima que existen más de 100000 colorantes comerciales disponibles y la producción total mundial alcanza $7 \cdot 10^5$ toneladas al año [1]. El color es fácilmente identificable en las aguas (menos de 1 ppm para algunos colorantes) y es el primer síntoma de contaminación en ser detectado. En 1974 se fundó la ETAD (*Ecological and Toxicological Association of the Dyestuffs Manufacturing Industry*), entre cuyos objetivos se encuentran minimizar el daño ambiental, proteger a los usuarios y colaborar con los gobiernos y organismos públicos para reducir el impacto de sus productos. Más del 90 % de los casi 4000 colorantes ensayados por la ETAD presentan LD₅₀ (dosis letales 50) menores de $2 \cdot 10^3$ mg·kg⁻¹, siendo los de mayor toxicidad los colorantes del tipo diazo y los de carácter básico. Estos efectos, sumados a las grandes producciones de colorantes, hacen que sea importante la búsqueda de sistemas de tratamiento de los efluentes que los contienen. Industrias tales como la textil, peletera, papelera, de plásticos y de artes gráficas entre otras consumen altos volúmenes de aguas.

Tabla 2-1. Producción anual de colorantes en España (Fuente: Fedit. Centros tecnológicos de España)

	Toneladas producidas	Valor (miles de €)
Oxido de cinc; peróxido de cinc	43253	89710
Óxidos e hidróxidos de hierro	7352	2143
Colorantes dispersos y preparaciones a base de estos colorantes	3725	2143
Colorantes ácidos y preparaciones; colorantes mordientes y preparaciones	5536	22180
Colorantes básicos y preparaciones a base de estos colorantes	1676	5074
Colorantes directos y preparaciones a base de estos colorantes	12561	17431
Las demás materias colorantes orgánicas sintéticas (excepto para el avivado fluorescente)	32412	67241
Lacas colorantes; y sus preparaciones	606	2975
Materias colorantes de origen vegetal o animal y preparaciones (excepto negro animal Sector 37)	5164	23116

Según la Clasificación Nacional de Actividades Económicas (CNAE) la industria de artes gráficas se encuentra dentro del grupo C: industria manufacturera y constituye el grupo 18 [2]. Se trata de una industria muy fragmentada en pequeñas y medianas empresas, pero con un alto nivel de desarrollo tecnológico. Sin embargo, los procesos asociados a la producción de las imprentas generan tanto residuos sólidos como líquidos.

Los principales residuos sólidos en las imprentas son: envases y contenedores vacíos, películas usadas, placas húmedas, papeles, contenedores de tintas, placas y paños usados. En cuanto a los residuos líquidos, se pueden clasificar en dos grupos: 1) aguas generadas en el proceso de impresión mismo (aguas de enjuague y de lavado), compuestos reveladores y aceites lubricantes. 2) efluentes provenientes del procesamiento de imágenes y placa e impresión, que pueden contener productos químicos fotográficos, plata, ácidos, álcalis, solventes, fotopolímeros, resinas, pigmentos, colorantes, ácidos orgánicos, etcétera.

Los colorantes también pueden ser hallados en residuos procedentes de otros tipos de industrias, tales como la industria textil o papelera. La industria textil, clasificada por la CNAE como el grupo 13 dentro del grupo C de la industria manufacturera y subdividida en 4 subgrupos, está formada en España por más de 6000 empresas y da trabajo directo a más de 200.000 personas, cifra que representa el 7 % del empleo industrial [3]. La industria papelera también pertenece al grupo C y corresponde al subgrupo 17. Entre los aditivos que más comúnmente se encuentran en la industria del papel caben destacar los agentes de encolado, los productos para aumentar resistencias en seco y en húmedo, los colorantes y blanqueantes ópticos, y los almidones para tratamientos superficiales del papel [4].

La gestión de los residuos acuosos se convierte por tanto en imprescindible; una opción es el desarrollo de sistemas alternativos para el tratamiento y eliminación de las aguas residuales, como por ejemplo la evaporación para reducir el volumen de líquido a desechar o el tratamiento previo antes del vertido o la remisión al gestor incluyendo tratamientos sencillos como la filtración o la precipitación. Se buscan innovaciones técnicas útiles para ahorrar energía y disminuir los consumos de agua, o para realizar tareas mediante procesos menos agresivos con el medio ambiente (revelado digital, grabado mediante láser).

Durante las últimas tres décadas, diferentes sistemas de tratamientos han sido estudiados, mas pocos de ellos han sido aceptados por la industria. Entre éstos destacan: la degradación fotocatalítica [5], degradación sónica, ultrafiltración [6], membranas de intercambio iónico [7], sistemas combinados de adsorción/precipitación, degradaciones químico-biológicas [8], sistemas Fenton [9-11]. Entre las numerosas técnicas para eliminar colorantes, la adsorción ha demostrado ser una técnica muy eficaz [12].

2. Legislación.

En la directiva 91/271 CEE, modificada por la Directiva 98/15/CE, del Tratamiento de Aguas Residuales Urbanas, se definen distintos tipos de aguas residuales:

Aguas residuales domésticas: Aquéllas procedentes de zonas de vivienda y de servicios generadas principalmente por el metabolismo humano y las actividades domésticas.

Aguas residuales industriales: Todas las aguas residuales vertidas desde locales utilizados para efectuar cualquier actividad comercial o industrial, que no sean aguas residuales domésticas ni aguas de escorrentía pluvial.

Aguas urbanas: Las aguas residuales domésticas o la mezcla de las mismas con aguas residuales industriales y/o aguas de escorrentía pluvial. Todas ellas habitualmente se recogen en un sistema colector y son enviadas mediante un emisario terrestre a una planta EDAR (Estación Depuradora de Aguas Residuales). Las industrias que realicen el vertido de sus aguas residuales en esta red colectora, habrán de acondicionar previamente sus aguas. Hasta el momento, la ley que regula el vertido de aguas industriales a la red de saneamiento en la Comunidad de Madrid es la 10/1993, de 26 de octubre de 1993.

La composición de las aguas residuales industriales es muy variada, dependiendo de la actividad que origina el efluente. El control de estos efluentes industriales comenzó en Estados Unidos con la aprobación de la enmienda de 1972 a la “*Federal Water Pollution Control Act*”, que estableció un sistema nacional de descarga y eliminación de contaminantes. Las enmiendas de 1977 (“*Clean Water Act*”) y 1987 (“*Water Quality Act*”), completan la regulación legal norteamericana.

Por último, el Consejo de Ministros aprobó el RD 1625/2007 que establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas. En la actualidad se reutilizan entre 400 y 500 hectómetros cúbicos de aguas depuradas. Con las actuaciones desarrolladas por el Ministerio de Medio Ambiente, esa cantidad se triplicará en el horizonte del año 2015, cuando se prevé que se llegarán a reutilizar 1500 hectómetros cúbicos (Ministerio Español de Medio Ambiente, 2010).

3. Tratamientos de aguas residuales.

Existe una gran variedad de tratamientos aplicables a las aguas residuales industriales, dependiendo del tipo de contaminante a eliminar. Dichos tratamientos se pueden clasificar atendiendo a diferentes criterios. La clasificación más clásica es aquella que considera el tipo de proceso que sufre el compuesto, dando lugar a tratamientos físicos, que son aquéllos en los que el compuesto no sufre ninguna transformación en su estructura; tratamientos químicos, en los que se produce un cambio químico de los compuestos; y finalmente los tratamientos biológicos, en los que

se recurre a la acción de los microorganismos para eliminar los contaminantes. Sin embargo, algunos autores [13] distinguen entre tecnologías convencionales y tecnologías emergentes. Dentro de las tecnologías convencionales, hacen diferencia entre los tratamientos para la eliminación de materia en suspensión, la materia disuelta y los tratamientos biológicos.

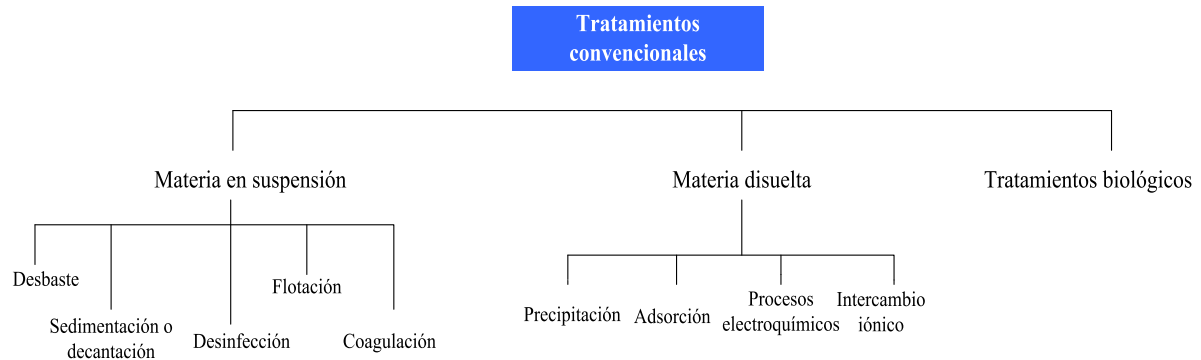


Figura 2-1. Clasificación de los tratamientos de aguas convencionales.

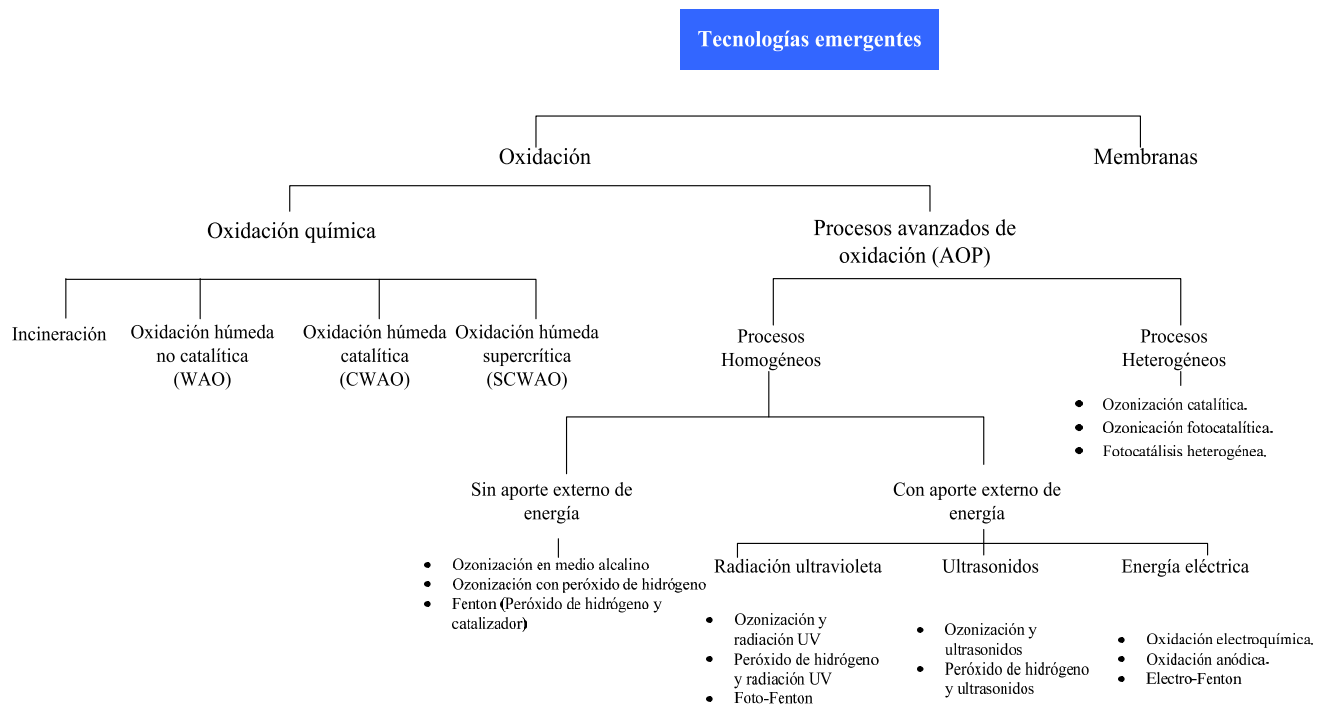


Figura 2-2. Clasificación de los tratamientos de aguas mediante tecnologías emergentes.

Para elegir un método de tratamiento es conveniente conocer la concentración de contaminante en el agua, así como el caudal de agua a tratar, ya que en función de éstos el tratamiento recomendable es diferente [14].

4. Adsorción.

La adsorción es una operación de separación en la que se busca la separación de un componente (adsorbible) disuelto en una corriente, gas o líquida, por retención sobre un sólido (adsorbente). En el momento en el que el soluto pasa a estar retenido sobre la superficie del adsorbente se denomina adsorbato. La adsorción es, por tanto, un fenómeno superficial que implica el aumento de la concentración de un determinado compuesto sobre la superficie de un sólido.

El fenómeno de la adsorción se conoce desde 1773, cuando el químico sueco Scheele observó que el carbón era capaz de retener varias veces su volumen de aire. Posteriormente, Lowitz en el año 1785 describió la adsorción en fase líquida, al observar cómo el carbón era capaz de decolorar diversos líquidos [15].

La separación por adsorción se basa en tres mecanismos diferentes: estérico, cinético y de equilibrio. En el mecanismo de separación estérico, el adsorbente tiene poros de dimensiones tales que permite el paso sólo de las moléculas más pequeñas. El mecanismo de equilibrio se basa en que los adsorbentes presentan afinidades diferentes para acomodar distintas especies: la que se retenga más fuertemente será la que se elimine preferentemente. El mecanismo cinético se fundamenta en las diferentes velocidades de difusión de los compuestos en los poros: el tiempo de exposición determina que la especie que difunda más rápidamente sea la que se elimine preferentemente retenida por el sólido.

La adsorción se produce por la acción de las fuerzas activas que existen en la superficie del sólido, que provocan la aparición de una fuerza atractiva neta, normal a la superficie del mismo. En función de la naturaleza de estas fuerzas, la adsorción se puede clasificar en dos tipos generales:

- Adsorción física o fisisorción: las interacciones que se establecen entre la superficie del sólido y el adsorbato son de naturaleza física, fundamentalmente fuerzas de Van der Waals. No se produce, por tanto, compartición ni transferencia de electrones, manteniéndose la individualidad del sólido y del adsorbato. Se trata de un proceso reversible, con calores de adsorción bajos (-20) - $0 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [16].

- Adsorción química o quimisorción: las fuerzas que se establecen son verdaderos enlaces químicos, perdiéndose la individualidad de las moléculas y resultando un fenómeno irreversible. No ocurre sobre toda la superficie del sólido, si no solamente sobre los centros activos. Los calores de adsorción son mayores que los intercambiados en la fisisorción: $(-400) - (-80) \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [17].

Los procesos de adsorción en fase gas han sido ampliamente estudiados y descritos en bibliografía. Sin embargo, el grado de conocimiento sobre la adsorción líquido-sólido es mucho menor. En este tipo de adsorción no sólo se producen interacciones adsorbato-adsorbente, sino que también se dan interacciones adsorbato-adsorbato y adsorbente-disolvente. Este conjunto de interacciones determinará la afinidad de un determinado compuesto por un adsorbente en un determinado disolvente: la adsorción se ve favorecida cuando disminuye la afinidad del adsorbato por el disolvente y aumenta la afinidad por el adsorbente.

Los factores que influyen en la adsorción de un determinado compuesto sobre un adsorbente son muy variados. Cabe destacar las siguientes variables:

Propiedades del sólido	Naturaleza del adsorbato	Características de la fase líquida	Competencia entre adsorbatos
<p>Superficie específica. La adsorción es un fenómeno superficial, y como tal, cuanto mayor sea la superficie del adsorbente, mayor será la adsorción.</p> <p>Distribución del tamaño de poro. Es un factor importante ya que determinará la superficie accesible para la adsorción.</p> <p>Tamaño de partícula del adsorbente.</p>	<p>Solubilidad del adsorbible en el disolvente: cuanto mayor es la solubilidad, menor será á adsorción.</p> <p>Estructura del adsorbato: la presencia de grupos funcionales favorece las interacciones entre el soluto y el sólido, dando lugar a una adsorción específica.</p> <p>Tamaño molecular del adsorbato. No sólo determina la velocidad de adsorción, sino también la capacidad de la misma ya que pueden surgir impedimentos estéricos que impidan la entrada de la molécula de adsorbible en determinados poros.</p> <p>Naturaleza iónica del adsorbato. La carga neta del adsorbato puede favorecer o dificultar su adsorción sobre el sólido.</p>	<p>pH. El pH no solo determinará la concentración de iones hidronio e hidroxilo en el medio, sino que también condicionará el grado de disociación del adsorbible.</p> <p>Temperatura. De manera general, se puede afirmar que aumentos en la temperatura desfavorecen los procesos de adsorción; sin embargo, se encuentran múltiples ejemplos de lo contrario, sobre todo en fase líquida [16-17].</p> <p>Naturaleza del disolvente:</p>	<p>La presencia de múltiples adsorbibles puede influir tanto en la capacidad de adsorción como en la velocidad del proceso global [19].</p> <p>Naturaleza química del disolvente. Determinará en gran parte la afinidad del sólido por el disolvente y por el adsorbible.</p> <p>Tensión superficial. Los adsorbatos que disminuyen la tensión superficial tienden a desplazarse hacia la zona superficial, favoreciéndose de este modo la adsorción. Además determinará el grado de contacto sólido-líquido [18]. Puede ser:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Tensión superficial positiva: predominan las fuerzas de cohesión líquido-líquido sobre las de atracción líquido-sólido. • Tensión superficial compensada: igualdad entre las fuerzas de cohesión y las de atracción. • Tensión superficial negativa: predominan las fuerzas de adhesión.

Figura 2-3. Factores que determinan la adsorción de un sistema.

I. Equilibrio de adsorción.

En el equilibrio de adsorción existe una proporción definida de soluto repartida entre las dos fases, líquida y sólida. La forma habitual de expresar esta distribución es la capacidad de equilibrio, definida como:

Ecuación 2-1

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{W} \cdot V$$

Siendo q_e la capacidad de equilibrio, que informa de la concentración de adsorbato en fase sólida, C_0 es la concentración inicial de adsorbible en fase líquida, C_e es la concentración de adsorbible en fase líquida en el equilibrio, V es el volumen de disolución y W es la masa de adsorbente. Las isothermas de adsorción son curvas construidas a partir de pares (C_e, q_e) a una temperatura constante. Pueden ocurrir varios tipos de relaciones isotérmicas de adsorción. Brunauer propuso, para adsorción en fase gas, cinco tipos de isothermas empleando los mecanismos de adsorción en función de las presiones relativas a las que ocurren. Sin embargo, en 1960 Giles [22] propuso un sistema de clasificación de las isothermas de adsorción en disolución, empleándolas como diagnóstico de los mecanismos a través de los cuales ocurren. Divide las isothermas de adsorción en cuatro clases de acuerdo con la pendiente de la parte inicial de la curva y denominadas atendiendo a su forma. Así, las tipo “S” (*S – shape*), son aquellas en las que se produce una adsorción cooperativa. Esto es, a medida que aumenta la concentración en equilibrio aumenta la capacidad del sólido por retener el adsorbato (aumenta la pendiente a medida que aumenta la concentración); esto ocurre cuando se dan tres condiciones: la molécula de adsorbato es (a) monofuncional, (b) presenta una atracción intermolecular intermedia, y encuentra una competencia importante por los sitios activos por parte de las moléculas de disolvente o de otras especies adsorbidas. Las isothermas tipo “L” (*Langmuir*), son las más comunes ya que a medida que aumenta la concentración en equilibrio en la fase fluida el número de centros activos disponibles disminuye, hasta llegar a una meseta que representa que el sólido ya no puede retener más adsorbato; esto implica que o bien las moléculas de adsorbato no se adsorben orientadas verticalmente o bien que no hay competencia con el disolvente por los centros activos. Las curvas tipo “H” (*High affinity*), son aquellas en las que el adsorbente tiene una gran afinidad por el adsorbato lo que ocasiona que aún a muy pequeñas concentraciones adsorba una cantidad significativa; se pueden considerar un caso especial de curvas tipo “L”. Finalmente, las curvas tipo “C” (*Constant*) se caracterizan por una proporción de centros activos constantes, es decir, muestran un comportamiento intermedio entre la del tipo “S” y la tipo “L” y se encuentran en sistemas donde el soluto penetra en el sólido más fácilmente que el disolvente. Este último tipo de curvas aparece en sistemas con sólidos porosos con moléculas flexibles y regiones con diferentes grados de cristalinidad, y con un soluto con más afinidad por el

sólido que la que presenta el disolvente, y con dimensiones tales que pueda penetrar en regiones del sólido que todavía no hayan sido alcanzadas por el disolvente.

En la Figura 2-4 se puede ver la clasificación de las isothermas de adsorción en fase líquida propuesta por Giles. Los subgrupos indican la extensión en la que ha tenido lugar la adsorción. Las isothermas del subgrupo 1 están claramente incompletas: la saturación de la superficie no se ha completado. El subgrupo 2 indica que la superficie está completa. Las mesetas amplias indican que existe una barrera energética que se debe vencer antes de que se pueda producir adsorción en nuevos sitios; el soluto tiene mucha afinidad por el disolvente pero poca por las moléculas de adsorbato ya retenidas sobre la superficie del sólido. La segunda subida y la segunda meseta (Subgrupos 3 y 4) se atribuyen al desarrollo de una nueva superficie susceptible de causar adsorción; puede ser debida a la capa de moléculas ya adsorbidas o bien a regiones cristalinas del sustrato en los que el soluto comienza a penetrar.

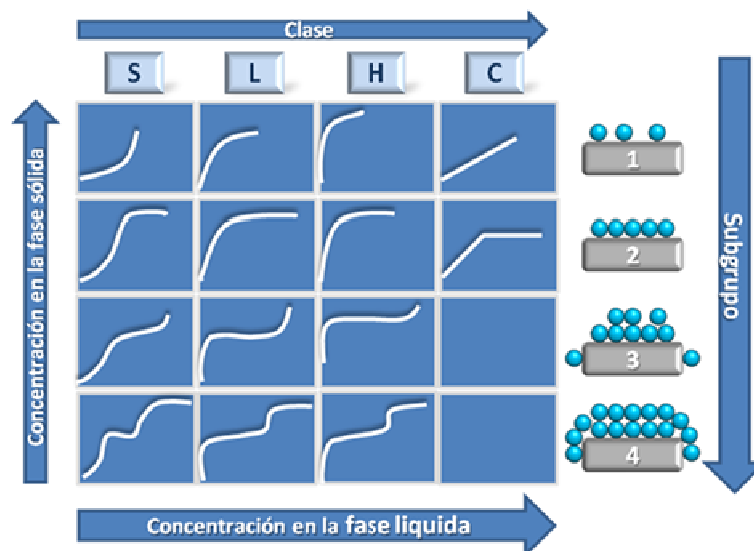


Figura 2-4 Clasificación de las isothermas de adsorción propuesta por Giles en 1960.

Las isothermas de adsorción pueden ser ajustadas y reproducidas a través de los denominados modelos de adsorción. Éstos no son más que diferentes relaciones entre la concentración en equilibrio en la fase fluida (C_e) y la concentración en equilibrio en la fase sólida superficial (q_e).

Todos los modelos enunciados a continuación, se describen aplicados a condiciones líquidas. Sin embargo, su uso también está recomendado para fase gas. Asimismo, se describen los modelos para adsorción de compuestos puros; la mayoría de estos modelos se pueden extender a isothermas de adsorción multicomponente, tanto los predictivos como los empíricos. Además existen otros modelos de uso exclusivo para adsorción multicomponente. La Teoría de la Solución Ideal Adsorbida (*Ideal Adsorbed*

Solution Theory), propuesta por Myers y Prausnitz en 1965 para la adsorción de mezclas gaseosas fue aplicada a los sistemas acuosos por Radke y Prausnitz en 1972. Este modelo está basado en las siguientes hipótesis termodinámicas: la superficie disponible es invariante y equivalente para todos los compuestos y la fase adsorbida, constituida por n compuestos, se comporta como una solución ideal. En el esquema se muestra una clasificación de los modelos de isothermas aplicables a sistemas en fase líquida.

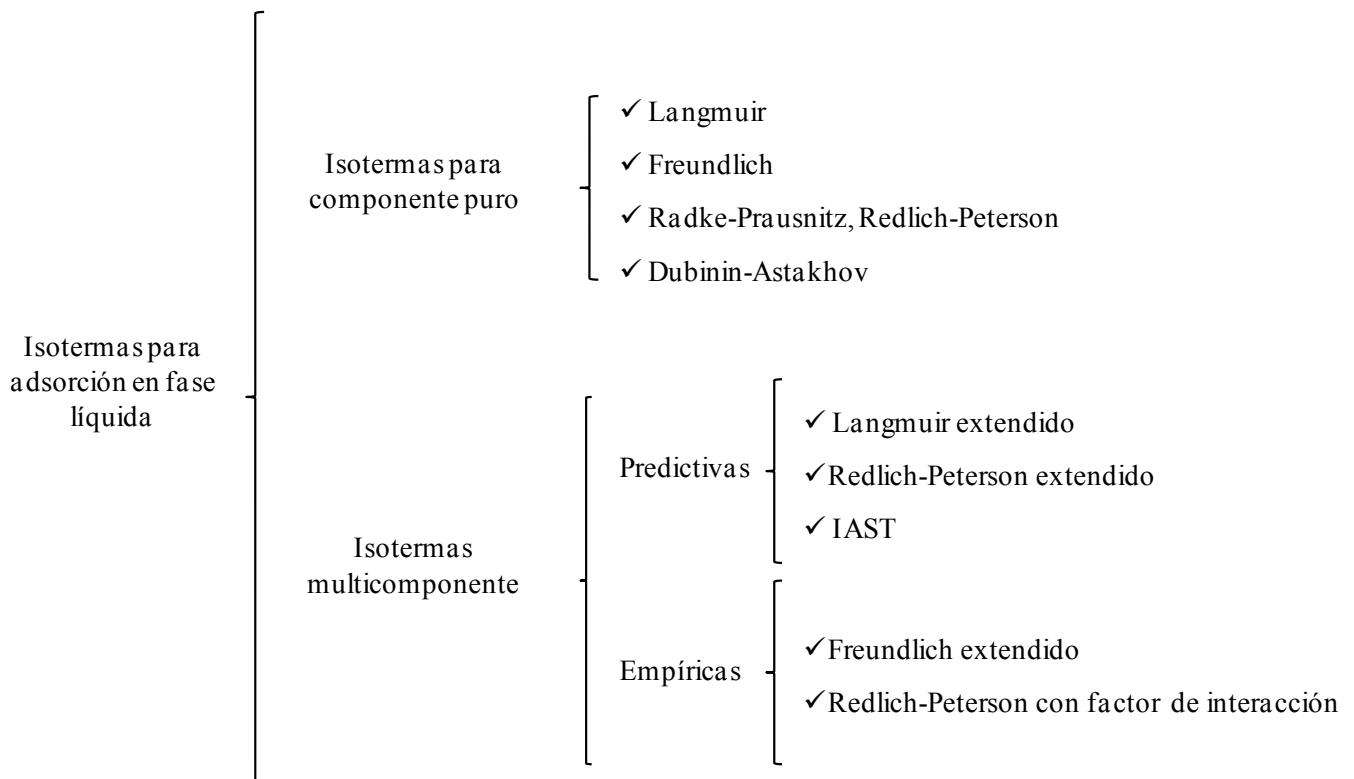


Tabla 2-2. Modelos de equilibrio de adsorción.

Modelo de equilibrio	Definición, ecuación y parámetros.
Isoterma lineal	<p>Esta isoterma permite un tratamiento matemático sencillo de la adsorción basándose en la ley de Henry, que describe adecuadamente la variación de la capacidad de adsorción para valores bajos de la concentración de equilibrio, resultando la siguiente expresión:</p> <p style="text-align: right;">Ecuación 2-2</p> $q_e = K \cdot C_e$ <p>Donde K es la constante de adsorción.</p>

Tabla 2-2. Modelos de equilibrio de adsorción. (Continuación)

Modelo de equilibrio	Definición, ecuación y parámetros.
Isoterma de Langmuir	<p>Langmuir fue el primero en proponer una teoría coherente de adsorción sobre una superficie plana desde un punto de vista cinético [23], explicando el fenómeno como un continuo “bombardeo” de moléculas adsorbiéndose sobre la superficie mientras otras se desorben a la misma velocidad. Las suposiciones básicas de la teoría de Langmuir son las siguientes:</p> <ul style="list-style-type: none"> a. La superficie del sólido es homogénea, por lo que la energía de adsorción es constante en todos los centros. b. La adsorción sobre la superficie se produce únicamente sobre los centros activos. c. Cada centro activo puede acumular solamente una molécula de adsorbato. <p>La ecuación que describe el modelo de Langmuir es la siguiente:</p> <p style="text-align: right;">Ecuación 2-3</p> $q_e = \frac{q_{sat} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$
Isoterma de Freundlich	<p>Se utiliza en sistemas en los que la superficie de adsorción es energéticamente heterogénea. La ecuación empírica que describe el modelo de Freundlich tiene por expresión:</p> <p style="text-align: right;">Ecuación 2-4</p> $q_e = k_F \cdot C_e^{1/n_F}$ <p>k_F y n_F son los parámetros propios del modelo. Al observar la Ecuación 2-4 se puede comprobar que no conduce a una capacidad finita de adsorción: conforme aumente C_e, lo hará q_e sin límite.</p>

Tabla 2-2. Modelos de equilibrio de adsorción. (Continuación)

Modelo de equilibrio	Definición, ecuación y parámetros.
Isoterma de Sips (Langmuir-Freundlich)	<p>La idea de este modelo fue dotar al modelo de Freundlich de un límite finito cuando la concentración fuese lo suficientemente alta. La diferencia con el modelo de Langmuir es un parámetro adicional n; cuando $n=1$ se simplifica a la isoterma de Langmuir. Por tanto, puede definirse n como un parámetro de la heterogeneidad de la superficie: esta heterogeneidad puede ser debida tanto a la superficie del adsorbente, como al adsorbato o a ambos. Este parámetro n suele ser mayor que la unidad, y cuanto mayor es, mayor es la heterogeneidad del sistema. Comparte con la ecuación de Freundlich el no cumplir la ley de Henry a bajas presiones.</p> <p style="text-align: right;">Ecuación 2-5</p> $q_e = \frac{q_{sat}(b \cdot C_e)^{1/n}}{1 + (b \cdot C_e)^{1/n}}$ <p>b y $1/n$ son dependientes de la temperatura, y q_{sat} puede ser tomado como función o no de la misma.</p>
Isoterma de Toth	<p>El modelo de Toth se deriva de la teoría del potencial y se puede aplicar en sistemas con superficies heterogéneas. Este modelo describe bien muchos sistemas que aún no han alcanzado la capacidad total de la monocapa, y se reduce al modelo de Langmuir para $t=1$. La ecuación de Toth se puede escribir como:</p> <p style="text-align: right;">Ecuación 2-6</p> $q_e = \frac{k_T \cdot C_e}{[a_T + C_e^t]^{1/t}}$ <p>Los parámetros t y b son específicos de cada par adsorbente-adsorbato, y ambos son dependientes de la temperatura. En esta ecuación, t suele ser menor que la unidad, y como en el modelo de Sips caracteriza la heterogeneidad del sistema.</p>
Isoterma de Redlich-Peterson	<p>La isoterma de Redlich-Peterson es un modelo mucho más versátil que los modelos de Langmuir y Freundlich ya que puede ser utilizada no sólo en sistemas homogéneos, sino también heterogéneos:</p> <p style="text-align: right;">Ecuación 2-7</p> $q_e = \frac{k_R \cdot C_e}{1 + a_R C_e^\beta}$ <p>Donde k_R y a_R son constantes ($L \cdot mg^{-1}$) y β es un exponente adimensional que puede variar entre 0 y 1. Esta isoterma combina propiedades de los modelos de Langmuir y Freundlich, y el mecanismo de adsorción en el que se basa es híbrido, no siguiendo una base de adsorción ideal en monocapa. Esta isoterma presenta una dependencia lineal de la concentración en el numerador y exponencial en el denominador</p>

Existen otros modelos de isothermas empíricas que pueden resultar útiles en determinados sistemas: Unilan, Keller, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Jovanovich...

II. Cinética de adsorción.

Para el diseño de los equipos de adsorción, es necesario conocer, no sólo el equilibrio del proceso sino la velocidad con la que se alcanza ese equilibrio, es decir, la cinética de adsorción. Dicha cinética, en la mayoría de los procesos de adsorción sobre sólidos porosos, suele venir determinada por la difusividad de las moléculas de adsorbato en el sistema poroso.

En los procesos de adsorción en fase líquida, el adsorbible desde el seno de la disolución hasta el centro activo de la superficie del sólido donde se produce la adsorción, se dan varias etapas de transporte en serie:

- a. Transporte externo del soluto que se desplaza desde el seno de la fase líquida hacia la película líquida que rodea el adsorbente. Un balance de materia diferencial del soluto permite calcular el coeficiente de transferencia externa [24]:

Ecuación 2-8

$$\left[\frac{d \frac{C_t}{C_0}}{dt} \right]_{t=0} = -k_f \cdot S_s$$

S_s es la superficie específica, calculada como:

Ecuación 2-9

$$S_s = \frac{6 \frac{W}{V}}{d_p \cdot \rho_p \cdot (1 - \varepsilon_p)}$$

- b. Transferencia del soluto a través de la película líquida hacia la superficie del adsorbente.
- c. Transporte interno en el interior del sólido.
- d. Adsorción propiamente dicha sobre los centros activos de la superficie.

Si el calor de adsorción es alto, hay que tener en cuenta también la transmisión de calor. Muchos autores afirman que para sistemas adecuadamente agitados, las limitaciones a la transferencia del soluto a través de la capa límite son despreciables, e incluso algunos autores [25] incluyen esta etapa dentro del transporte externo de soluto. La cuarta de las etapas, sobre todo en el caso de la adsorción física, suele desarrollarse a una velocidad muy superior al resto, por lo que se puede suponer que se alcanza el equilibrio instantáneamente, reduciéndose la cinética a un problema difusional. Las etapas de difusión transcurren en serie, por lo que la velocidad global del proceso

vendrá determinada por la etapa que sea más lenta, que se denomina etapa controlante. Sin embargo, no siempre una de las etapas es mucho más rápida que las otras, por lo que en estos casos la velocidad del proceso global vendrá determinada en mayor o menor grado por ambas etapas.

El transporte interno puede estar gobernado por distintos mecanismos, tales como la difusión molecular, de Knudsen, superficial, configuracional y flujo convectivo.

Existen muchos modelos que permiten caracterizar el proceso de adsorción en un sólido poroso. Existen modelos que únicamente tratan de reproducir los datos experimentales de la concentración, en fase líquida (C_t) o sólida (q_t) y entendida como una media espacial, frente al tiempo (t). Otros modelos más complejos y con base física deben ser capaces de representar las tres etapas de las que consta el proceso global de adsorción, diferenciándose entre sí principalmente en el modo de describir la etapa de difusión interna.

i. Modelos empíricos.

Aunque hay muchos factores que influyen en la capacidad de adsorción (concentración inicial, temperatura, pH, diámetro de partícula, masa de adsorbente, naturaleza del soluto...), este tipo de modelos sólo consideran el efecto de los parámetros observables en la velocidad global.

Tabla 2-3. Resumen de los modelos cinéticos de adsorción agrupados.

Modelo cinético	Definición, ecuación y parámetros.
<p>Modelo de pseudoprimer orden (ecuación de Lagergren)</p>	<p>Identifica la adsorción con un proceso de reacción química de primer orden, donde la constante de velocidad k_1 (min^{-1}) es independiente de la concentración [26]:</p> <p style="text-align: right;">Ecuación 2-10</p> $\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t)$ <p>Lo habitual, sin embargo, es que la constante cinética disminuya conforme aumenta la concentración en fase sólida, por lo que existen modificaciones de este modelo que tratan de resolver el problema común de multilinealidad de las representaciones cinéticas [27]:</p> <p style="text-align: right;">Ecuación 2-11</p> $k_1 = K_1 \cdot \frac{q_e}{q_t}$ <p>Como q_t es menor que q_e, K_1 será mínima cuando se alcance el equilibrio.</p>

Tabla 2-3. Resumen de los modelos cinéticos de adsorción agrupados (Continuación).

Modelo cinético	Definición, ecuación y parámetros.
Modelo de pseudosegundo orden [28].	<p>Al igual que en el modelo anterior, se identifica el proceso de adsorción con una reacción química, pero en este caso de segundo orden. La representación de dicho modelo es la Ecuación 2-12 donde k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) es la constante cinética [29]:</p> <p style="text-align: right;">Ecuación 2-12</p> $\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2$ <p>Se define la constante inicial de velocidad h ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) como:</p> <p style="text-align: right;">Ecuación 2-13</p> $h = k_2 \cdot q_e^2$ <p>La ventaja de este modelo con respecto al anterior es que no tiene el problema de tener que asignar una capacidad efectiva, siendo posible determinar h y k_2 sin conocer ningún parámetro de antemano.</p>
Modelo de Bangham	<p>La linealidad de la representación de los datos cinéticos aplicando el modelo de Bangham indica la aplicabilidad de una cinética de orden $1/m$.</p> <p style="text-align: right;">Ecuación 2-14</p> $\frac{dq_t}{dt} = \frac{q_t}{m \cdot t}$
Ecuación de Elovich	<p>La ecuación de Elovich, propuesta en 1939, en principio se utilizó para describir sistemas con quimisorción. Actualmente también se emplea para describir la adsorción de contaminantes orgánicos en disolución [30]. El modelo de Elovich se puede escribir en función de la velocidad inicial de adsorción a ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) y la constante de adsorción α ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$) [31]:</p> <p style="text-align: right;">Ecuación 2-15</p> $\frac{dq_t}{dt} = a \cdot e^{-\alpha \cdot q_t}$
Modelo de Chien-Clayton [32].	<p>Se trata de una simplificación de la ecuación de Elovich asumiendo que $a \cdot \alpha \cdot t \gg 1$ y aplicando las condiciones límite: $q=0$ si $t=0$ y $q=q$ si $t=t$. De esta manera se puede escribir:</p> <p style="text-align: right;">Ecuación 2-16</p> $q_t = \alpha \cdot \ln\left(a \cdot \frac{1}{\alpha}\right) + \alpha \cdot \ln(t)$

Tabla 2-3. Resumen de los modelos cinéticos de adsorción agrupados (Continuación).

Modelo cinético	Definición, ecuación y parámetros.
Ecuación de Ritchie [33]	<p>Se trata de otro modelo de segundo orden que asume que la velocidad de adsorción depende únicamente de la fracción de centros activos libres. Siendo θ la fracción de centros superficiales ocupados por el adsorbato, n el número de centros superficiales ocupados por una molécula de adsorbato y α la constante de velocidad.</p> <p style="text-align: right;">Ecuación 2-17</p> $\frac{d\theta}{dt} = \alpha \cdot (1 - \theta)^n$

Sin embargo el **modelo de difusión intrapartícula** puede suponer una excepción en este grupo de modelos sin base física, ya que su aplicación conlleva un sucinto estudio del mecanismo de adsorción. Este modelo asume que la difusión en la película es despreciable, así como las limitaciones al transporte externo, lo que es válido para sistemas bien mezclados. Se trata de un modelo de una única resistencia que se deriva de la segunda ley de Fick con dos supuestos:

- La difusividad intrapartícula D es constante.
- La parte de adsorbato retenida en el sólido es muy pequeña frente a la cantidad total de adsorbible presente en la solución.

La expresión matemática de dicho modelo es:

Ecuación 2-18

$$q_t = k_p \cdot t^{0.5} + C$$

Siendo k_p ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$) la constante de velocidad de la difusión intrapartícula, que se relaciona con la difusividad intrapartícula a través del radio de partícula R (cm) y la capacidad de equilibrio q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$):

Ecuación 2-19

$$k_p = \frac{6 \cdot q_e}{R} \sqrt{D/\pi}$$

Si la representación de q_t frente al $t^{0.5}$ resulta una recta que pasa por el origen de coordenadas, indica que el proceso de adsorción obedece al modelo de difusión intrapartícula. La desviación de la línea con respecto al origen de coordenadas (C) puede ser atribuida a la diferencia de velocidad de transferencia de materia en las etapas iniciales y finales de la adsorción.

Además bajos coeficientes de correlación de los ajustes de los datos experimentales a este modelo no implican necesariamente que la difusión interna no sea la etapa limitante del proceso, sino que este modelo no representa adecuadamente al sistema en estudio. Los valores de r^2 bajos pueden ser debidos a dos causas principalmente:

- 1) El modelo de difusión intrapartícula está asumiendo que el volumen de disolución es infinito, lo que implica que no habría cambios en la concentración de la disolución conforme el sistema se acerca al equilibrio. Esta condición sólo se da si $V \cdot C_e \gg W \cdot q_e$.
- 2) El modelo considera que la difusividad es constante; sin embargo, en ocasiones se ha demostrado una dependencia de D con q_t .

Al ajustar los datos cinéticos frente a $t^{0.5}$ se puede observar en algunos sistemas tramos del ajuste con diferentes pendientes. Esta multilinealidad indica que existe más de una etapa limitante durante la adsorción, tantas como tramos lineales presente el ajuste. Sin embargo, hay autores que discuten el empleo de este modelo por tramos. Doğan y col. [34] atribuyen la parte inicial de la curva a la difusión en los macroporos, mientras que Kumar y col. [35] explican que esta zona inicial informa sobre la difusión a través de la capa límite. Previamente Sun y col. [36] y el mismo Kumar en un trabajo anterior [37], establecieron que al principio, el adsorbato se adsorbe sobre la superficie externa del sólido. Sin embargo, existe más consenso sobre la segunda etapa, que se asume que representa la difusión en los microporos, es decir, la difusión interna propiamente dicha.

Conociendo el coeficiente de difusión intrapartícula k_p , se puede calcular el coeficiente de difusión:

Ecuación 2-20

$$D = \frac{k_{p2}^2 \cdot R^2 \cdot \pi}{36 \cdot q_e^2}$$

Sin embargo, otros autores [38-39], proponen calcular este coeficiente de difusión mediante una expresión proveniente de un balance de materia llevado a cabo en sistemas de intercambio iónico en un volumen infinito de disolución: en procesos de adsorción cuya velocidad está limitada por la difusión interna, la concentración sobre la superficie del sólido es la misma que la concentración en el seno de la disolución. Esta condición implica un equilibrio en la interfase, de manera que para una partícula esférica, D se puede calcular según la siguiente expresión:

Ecuación 2-21

$$\bar{D} = 0.030 \frac{R^2}{t_{1/2}}$$

Siendo $t_{1/2}$ (min) el tiempo medio de adsorción, calculado según la Ecuación 2-22 y que representa el tiempo necesario para que se adsorba la mitad de la cantidad total en el equilibrio:

Ecuación 2-22

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e}$$

Siendo en este caso \bar{D} una medida global de la difusión en el proceso de adsorción, diferente de la Ecuación 2-20 donde sólo se está considerando el transporte en los microporos.

ii. Modelos mecanísticos.

Son modelos con base física, es decir, considerando los mecanismos de adsorción y modelando la estructura porosa del sólido buscan reproducir la cinética de adsorción. Son modelos de difícil resolución matemática ya que se formulan en forma de sistemas de ecuaciones en derivadas parciales, pero de aplicación mucho más amplia que los modelos sin base física descritos anteriormente. A diferencia de los anteriores, éstos no calculan una concentración en fase sólida media volumétrica, sino que tratan de calcular como varía q_t con la posición en la partícula (el radio) y el tiempo. A continuación se relacionan algunos de los modelos de este tipo más ampliamente difundidos:

- Modelo de difusión en la película del poro (*Film pore diffusion model*): desarrollado en 1975 por Spahn y col. [40] basándose en el modelo de núcleo decreciente presentado por Yagi y Kunii en 1955 en el *5th Symposium (International) on combustion* de Nueva York. La aplicación del mismo ha sido y es muy abundante [41-46].
- Modelo de difusión superficial en la película e intrapartícula (*Film and intraparticle surface diffusion model*): modelo propuesto por Crank en su libro de 1979 [47] y utilizado desde entonces hasta ahora [48].
- Modelo de difusión en poros ramificados (*Branched pore diffusion model*): propuesto en 1981 [49], ha sido muy utilizado en sistemas con carbón activado [50-52].
- Modelo de difusión homogénea superficial (*Homogeneous surface diffusion model*). Este modelo asume que las partículas de adsorbente son homogéneas. Ha sido ampliamente empleado y sobre todo se han buscado simplificaciones matemáticas que ayuden a su resolución [53-56].

- Modelo de difusión superficial dependiente de la concentración en la película y el poro (*Film-pore-concentration-dependent surface diffusion model*): se trata de un modelo más moderno desarrollado en 2003 [57]. Ha sido menos empleado ya que es bastante más reciente que los anteriores; sin embargo, es fácil encontrar ejemplos de su uso en bibliografía [58-60].

III. Sistemas de adsorción más utilizados. Equipos de adsorción.

Una vez caracterizado un sistema adsorbente-adsorbato se puede proceder al diseño de los equipos propios de adsorción. Como en todas las operaciones de separación se puede trabajar en continuo o en discontinuo (por cargas).

Cuando se trabaja por cargas es necesario tener en cuenta que cada etapa requiere el contacto íntimo entre dos fases insolubles durante el tiempo suficiente para tener una aproximación razonable al equilibrio, contacto que va seguido de la separación física de las fases [61]. En este caso se puede trabajar en tanques, que contienen la disolución a tratar y el adsorbente a la temperatura deseada. Se pueden colocar tantos tanques en serie como sean necesarios para optimizar el proceso; lo más habitual es que estos tanques funcionen en contracorriente, y suelen funcionar con agitación, ya sea mecánica o por burbujeo. No obstante también se pueden usar lechos fluidizados.

Para trabajar en continuo es necesario que la disolución a tratar y el adsorbente estén en contacto en todo el equipo, sin separaciones periódicas de las fases. Se puede trabajar en continuo en sentido estricto de ambas fases, en estado estacionario: hay movimiento tanto del sólido como del fluido; para ello se utilizan lechos móviles en estado estacionario. Debido a la problemática y al coste relativamente alto de transportar continuamente el sólido, frecuentemente resulta más barato pasar el fluido que se va a tratar a través de un lecho estacionario de adsorbente. Al aumentar la cantidad de fluido que pasa a través de este lecho, el sólido adsorbe cantidades mayores de soluto y predomina un estado no estacionario. Por tanto, el fluido se va a pasar continuamente a través de un lecho relativamente profundo de adsorbente que al principio está libre de adsorbato y paulatinamente se va cargando de adsorbato hasta que se satura o se interrumpe la operación. También se pueden emplear discos rotatorios.

IV. Adsorbentes más comunes.

Existe multitud de materiales que se pueden utilizar como adsorbentes. Sin embargo, la elección de uno u otro dependerá principalmente de la aplicación. No obstante, existe una serie de características que se le piden al adsorbente ideal, tales como bajo precio, resistencia mecánica y química, abundancia, fácil manejo, fácil regeneración, alta capacidad de adsorción, alta superficie específica... Por supuesto, no

es fácil que un material reúna todas estas características simultáneamente. Existen muchos materiales adsorbentes en el mercado:

i. Materiales carbonosos.

a. Carbón activado.

El nombre de “carbón activado” engloba a un conjunto de materiales porosos carbonosos fabricados mediante el tratamiento del carbón con agentes oxidantes o mediante la carbonización de materiales de carbono impregnados de agentes deshidratantes. Todos estos carbones exhiben un alto grado de porosidad y una alta superficie específica interna [62].

El uso más extendido del carbón activado es como adsorbente, tanto en corrientes líquidas como gaseosas. El carbón activado se utiliza principalmente en el tratamiento y descontaminación de aguas residuales, y en la depuración de aguas potables. Una de las ventajas de la adsorción como operación de purificación es la posibilidad de eliminar residuos incluso a muy bajas concentraciones. Esto hace que sea especialmente útil en la purificación de aguas, ya que los contaminantes presentes, en especial los orgánicos, suelen ser muy tóxicos aunque estén muy diluidos. Otros usos del carbón son en la industria pirotécnica y en la fabricación de pólvora [63].

El consumo de carbón activado, ya sea en polvo o granular, es alto, ascendiendo a 879 millones de dólares en 2006 [64]. Si se estudia el mercado de carbón activado en España, se puede observar que la cuota disminuye desde el 1.74 % del mercado mundial en 2001 hasta el 1.68 % en 2011, frente a una demanda total de China de aproximadamente el 11 % de la demanda global, siendo Shanghai la ciudad china con mayor demanda (1.5 % de total mundial) y Estados Unidos, con más del 20 % de la demanda total mundial [65]. La demanda de Madrid supone aproximadamente el 0.5% del consumo mundial, mientras que Nueva York asciende a 5.34%, París 2.37 %, Londres 1.11 % y Roma 0.75 %.

En cuanto al proceso de fabricación del carbón activado se pueden distinguir dos etapas: la carbonización y la activación.

Durante la carbonización se produce la descomposición pirolítica del material de partida rico en carbono, con la consiguiente eliminación de gran parte de los elementos no carbonosos (O, H, N, P...), y dando lugar a los microcristales (agrupaciones grafiticas).

Es en la activación cuando se producen, por eliminación de compuestos orgánicos, los huecos que constituyen los poros y que darán lugar a la alta superficie específica. Hay dos vías de activación:

- ✓ Activación física: oxidación a alta temperatura en presencia de vapor de agua, aire o CO₂.
- ✓ Activación química: deshidratación química del material carbonoso de partida empleando ácido fosfórico, ácido sulfúrico o cloruro de zinc. Este tratamiento se lleva a cabo a temperaturas inferiores a la activación física [20].

El carbón activado tiene una estructura microcristalina de tipo grafitico pero menos ordenada, que es función del precursor y de la temperatura y proceso de activación. Sin embargo, describir la estructura resulta muy complicado y numerosos son los modelos que lo intentan. Para que este modelado resulte completo se deben tener en cuenta diversas propiedades del material (dureza, composición, densidad, porosidad, estructura porosa naturaleza de los centros activos, etc). Es fácil encontrar en bibliografía modelos que intentan describir la estructura del carbón [63]: modelo “*Drill hole*” (agujero de ladrillo), “*branched-tree*” (ramas de un árbol), Norit, “*Potato-chip*” (patata frita), de Kaneko y de Ruike, entre otros.

Se están realizando esfuerzos para aunar todos estos principios en un modelo único considerando:

- I. La porosidad es una red tridimensional de espacios con intensas fuerzas de dispersión de London capaces de provocar la capacidad de adsorción, tanto de líquido como de gases.
- II. La microporosidad tiene mayoritariamente forma de rendija.
- III. Las paredes de los poros están compuestos por átomos de carbono que están casi totalmente unidos a los vecinos, formando un sistema de anillos.
- IV. Se debe entender como una única lámina de grafeno enrollada sobre sí misma.

Por tanto, vista la necesidad de encontrar un modelo que incluya todas las características importantes del carbón y la dificultad de conseguir esto, caracterizar convenientemente el carbón que se está utilizando es algo esencial para comprender lo que ocurre durante el proceso de adsorción.

En cuanto a la química superficial del carbón, que es similar en todos los materiales carbonosos, se puede decir que depende no sólo del precursor sino también de los

procesos de carbonización y de activación, resultando en una superficie compleja con grupos oxigenados:

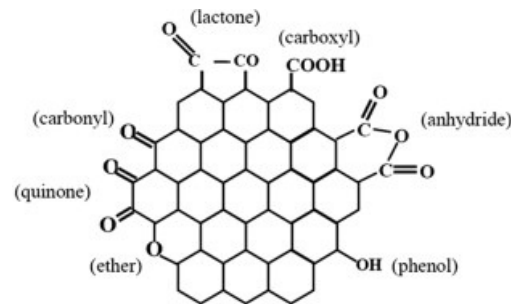


Figura 2-5. Esquema de la química superficial de una superficie carbonosa [66].

b. Nanofibras de carbono

Las nanofibras de carbono (NFC) son filamentos de carbono discontinuos con diámetros del orden de 20 a 80 nm. Su estructura interna es similar a la del grafito y son semejantes a los nanotubos en forma y dimensiones, pero en este caso los planos de grafito están orientados con un ángulo con respecto al eje de la fibra, no formándose ningún canal central en el interior de la estructura. Se han descrito cuatro tipos de nanofibras [67-69]:

- Platelet. Los planos grafiticos son perpendiculares al eje de modo que la conducción eléctrica no está favorecida en la dirección del eje del nanofilamento. Pueden ser tanto rectos con respecto al eje, como helicoidales (*nanocoils*).
- Fishbone o Herringbone. Los planos grafiticos están inclinados respecto al eje, siendo su sección poligonal por la geometría de la partícula catalítica. Pueden ser macizos o huecos [66].
- Ribbon. Es un tipo de estructura de planos grafiticos paralelos al eje, que puede confundirse fácilmente con los nanotubos de carbono multipared cuando se emplea la microscopía de transmisión como elemento de análisis.
- Stacked cup. Semejante a la estructura *Fishbone*, excepto que son huecas siempre, el canal es muy ancho y la sección circular.

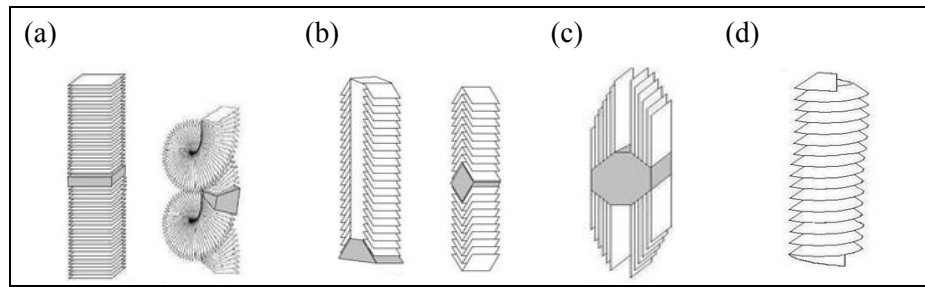


Figura 2-6. Esquema de las estructuras de nanofibras: (a) *platelet*, (b) *fishbone*, (c) *ribbon*, y (d) *stacked cup*.

Las nanofibras poseen un bajo coeficiente de expansión y buenas propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas. [70]. Estas propiedades, unidas a su elevada relación de aspecto, que varía desde unas pocas decenas hasta varias centenas, convierten a las nanofibras en un material ideal para la fabricación de materiales compuestos.

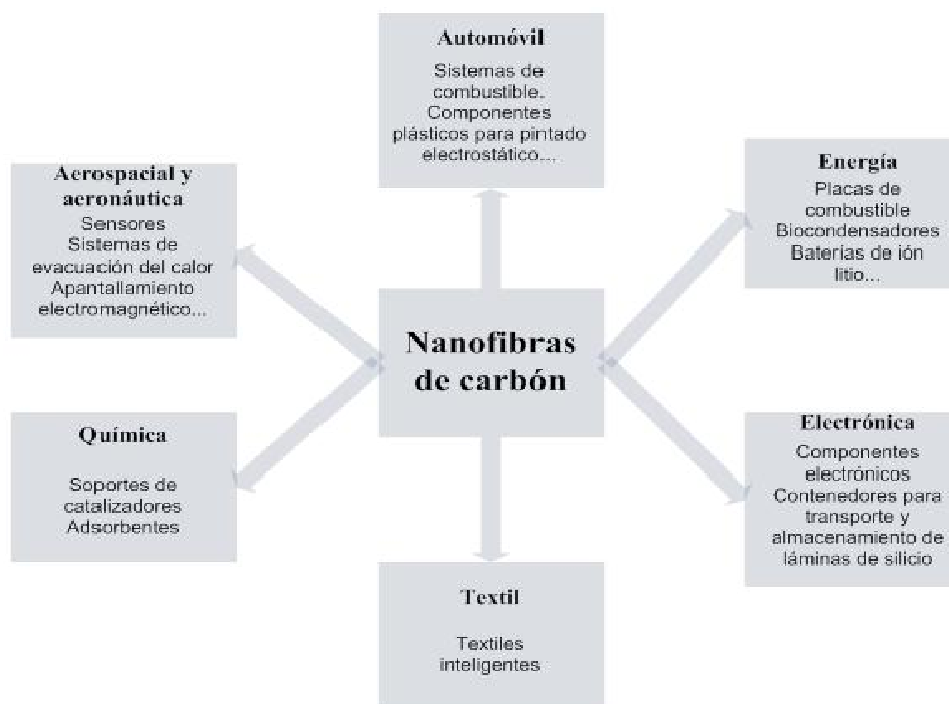


Figura 2-7. Aplicaciones posibles de las nanofibras [70].

c. Nanotubos de carbono.

Los nanotubos (NTC) son materiales de carbono modernos (fueron observados por Iijima en 1991). Se trata de cilindros largos constituidos a partir del enrejado hexagonal del grafito y cerrados gracias a dos piezas de semifullerenos presentes en sus extremos. De manera ideal, un nanotubo de carbono estaría constituido por una o varias capas

cilíndricas y concéntricas de grafito con una separación entre ellas de 0.34-0.36 nm (distancia similar a la existente a dos láminas de grafito) [71].

Existen nanotubos de pared simple (SWNT: *Single Wall NanoTube*) o de pared múltiple (MWNT: *Multi Wall NanoTube*). Los nanotubos concéntricos se mantienen por fuerzas de Van der Waals y pueden llegar a tener entre 2 y 50 capas. Los MWNT están compuestos por varios SWNT concéntricamente dispuestos.

Los tres métodos de síntesis más empleados son la descarga de arco eléctrico (EAD), la ablación láser (LA) y la deposición química en fase vapor (CVD) [71].

La estructura de los NTC les confiere diferentes propiedades como dureza y rigidez, elasticidad, resistencia térmica, mecánica y a la tracción, superficie específica y estabilidad térmica elevadas, entre otras

Debido a estas propiedades, las aplicaciones de los NTC son cada día más numerosas. Se emplean en aplicaciones médicas, como soporte de medicamentos y en el desarrollo de músculos artificiales [72]. En el campo de las aplicaciones energéticas, se están empleando en el desarrollo de electrodos con alta capacitancia, están empezando a sustituir al grafito en las baterías de ión litio y se aplican en el almacenamiento de hidrógeno. La principal aplicación en el campo de la electrónica se basa en su comportamiento como emisor de campo en pantallas y lámparas. Además la adición de NTC a polímeros y materiales cerámicos puede mejorar las propiedades de éstos. Una de las aplicaciones reales más interesantes de los NTC para equipos instrumentales es como puntas de microscopio [73].

d. Xerogeles de carbón.

Los xerogeles de carbón son materiales carbonosos sintetizados a través del método sol-gel. Un coloide es una suspensión en la cual la fase dispersa es tan pequeña (1-1000 nm) que las fuerzas gravitatorias son despreciables y las interacciones están dominadas por fuerzas de corto alcance, tales como las fuerzas de Van der Waals y las cargas superficiales. La inercia de la fase dispersa es lo suficientemente pequeña como para exhibir un movimiento browniano. Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Un aerosol es una suspensión de partículas en un gas (la suspensión se podría denominar niebla ("*fog*") si las partículas son líquidas y humo ("*smoke*") si son sólidas) [74]. Un gel se puede describir como fases continuas sólida y líquida de dimensiones coloidales. Continuas significa que se puede recorrer la muestra completa a lo largo de la fase líquida, sin contactar con la fase sólida, y viceversa.

Los geles de carbón son materiales preparados a través de la carbonización de geles orgánicos y están recibiendo bastante atención desde que fueran descritos por Pekala a

principio de los años 90 [75]. La polimerización sol-gel de un monómero polifuncional en disolución conduce a la formación de un gel entrecruzado. A pesar de que muchas reacciones orgánicas pueden tener lugar a través de una transición sol-gel formando un gel entrecruzado, sólo algunas se pueden convertir en un aerogel. Para que se pueda formar un aerogel deben concurrir dos condiciones:

- Interacciones favorables polímero-disolvente durante la polimerización que impidan la separación macroscópica de las fases.
- Un alto grado de entrecruzamiento intra e intermolecular [76].

El método más usual para preparar geles de carbón consiste en la polimerización sol-gel de resorcinol (R), que es 1,3-dihidroxibenceno, y formaldehído (F) en disolución acuosa. Para ello se disuelven ambos reactivos junto al catalizador, y se someten a un programa de temperaturas-tiempo en un recipiente sellado. Una vez obtenido el gel, se seca, se carboniza y se activa en función de las aplicaciones a las que vaya destinado.

Por tanto se puede afirmar que las etapas de la síntesis de un gel de carbón son las que se describen en la Figura 2-8:

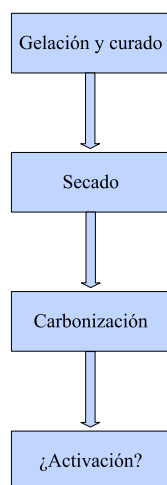
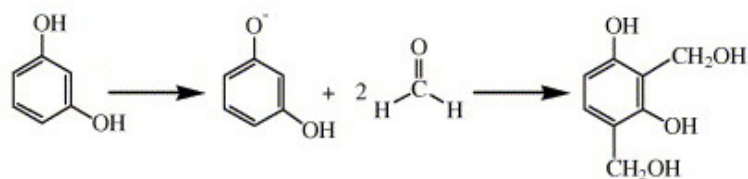


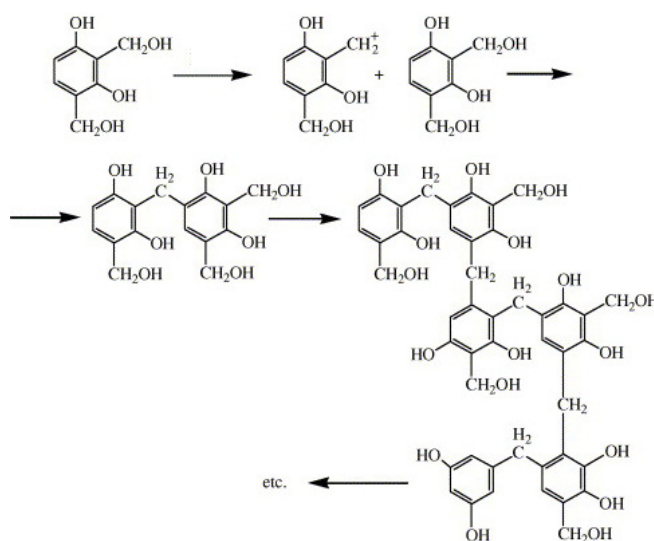
Figura 2-8. Etapas de la síntesis de un gel de carbón.

1. Durante la gelación y el curado se produce la polimerización catalizada y endotérmica de los precursores para formar la estructura conocida como aquagel o liogel [75]. En este sistema, el resorcinol es el monómero multifuncional que contiene tres posiciones reactivas. Las principales reacciones que se producen entre el resocinol y el formaldehído son de adición hidroximetil que condensarán posteriormente para formar grupos metileno y puentes metil-éter. A continuación se muestra el esquema de polimerización del resorcinol y el formaldehído durante la etapa de gelación y curado [77]:

Reacción de adición:



Reacción de condensación:



Es importante en esta etapa añadir un catalizador básico, que inicie la formación de los aniones de resorcinol en la reacción de adición, de manera que se active el anillo al formarse el grupo hidrometil, que es el que a continuación participará en las reacciones de condensación.

Tras esta etapa, las partículas de polímero se agregan en una estructura altamente interconectada.

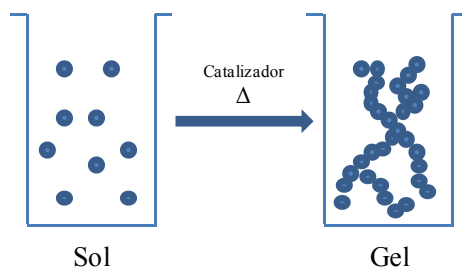


Figura 2-9. Esquema del proceso de gelación y curado.

2. Una vez preparado el gel orgánico es necesario proceder a su secado, es decir, se debe eliminar el disolvente empleado. Esta eliminación deja espacios vacíos entre las partículas primarias, dando origen a la macro y mesoporosidad. El modo en el que se elimine este disolvente es muy importante ya que va a condicionar en gran manera la estructura porosa del gel seco, que puede colapsar al extraer el disolvente. Dependiendo de cómo se produzca este secado se puede hablar de aerogeles, xerogeles y criogeles.

2.1. Secado en condiciones supercríticas → AEROGELLES

Con este tipo de secado lo que se busca es mantener al máximo el esqueleto poroso del gel. Para ello, lo primero es intercambiar el disolvente empleado durante la reacción con un disolvente orgánico (acetona, metanol, isopropanol...). A continuación, este disolvente orgánico se intercambia con otro disolvente que tenga menor tensión superficial, que será el que se lleve a condiciones supercríticas; el disolvente que más comúnmente se utiliza con estos fines es el CO₂, que tiene unas condiciones supercríticas bastante moderadas (45 °C y 11 MPa). También se puede utilizar acetona, cuyas condiciones críticas no son tampoco muy severas (250 °C y 4 MPa), reduciéndose la duración total del proceso aunque puede producirse una pirólisis parcial de la muestra [78]. Al alcanzar las condiciones supercríticas, desaparece la distinción entre fases y se minimiza por tanto la tensión superficial entre ambas, lo que permite eliminar el disolvente manteniendo la estructura porosa del gel [79].

2.2. Secado subcrítico → XEROGELLES.

El secado convencional en condiciones subcríticas consiste en someter al gel a un determinado programa de temperaturas con el fin de provocar la evaporación del disolvente presente en el mismo. Este método provoca tensiones en el interior del esqueleto poroso del gel debido a la tensión superficial del disolvente en la interfase líquido-vapor. Estas tensiones pueden ocasionar el colapso de la estructura porosa, sobre todo en el caso de los poros de tamaño superior a 1 nm [80]. Sin embargo, en el caso de que esta evaporación se produzca de manera gradual y/o la estructura tenga una resistencia mecánica suficiente para soportar las tensiones, el secado subcrítico puede no conllevar grandes cambios en la estructura del xerogel [81-83].

En la Figura 2-10 se representan gráficamente las consecuencias sobre la estructura de los secados supercrítico y subcrítico.

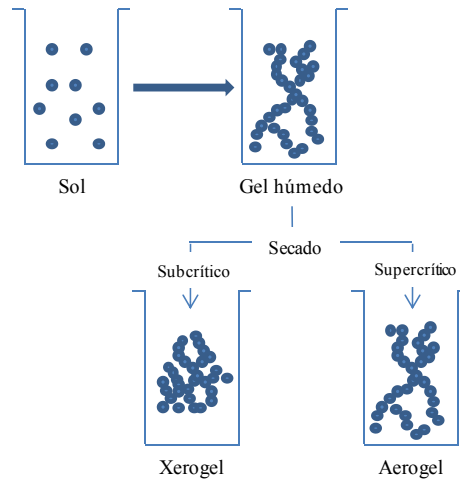


Figura 2-10. Diferencias gráficas entre aerogel y xerogel.

Actualmente se está estudiando el uso de la técnica de microondas para secar xerogeles en lugar del tradicional método convectivo, resultando en un sistema más rápido y más eficiente desde el punto de vista energético [84].

2.3. Liofilización → CRIOGELES.

Para obtener criogeles es necesario congelar el disolvente que se encuentra en el interior del gel y eliminarlo mediante sublimación, de manera que en ningún momento se forme la interfase vapor-líquido [85-89]. Este método puede provocar un ligero encogimiento del gel al eliminar el disolvente.

3. Con la etapa de pirólisis o carbonización, el gel orgánico seco pierde grupos funcionales de hidrógeno y oxígeno, enriqueciéndose en carbono, y resultando una estructura de carbón de alta pureza. A bajas temperaturas de carbonización el volumen de macroporos disminuye y el de mesoporos aumenta debido al colapso parcial del material. Además el volumen de microporos y la superficie específica crecen debido a la salida de gases durante la carbonización. A temperaturas más altas, estos parámetros tienden a disminuir. Se puede producir una grafitización parcial de distintas áreas del gel a temperaturas de carbonización muy altas (≥ 2000 °C) [90].
4. Finalmente se puede proceder o no a la funcionalización o activación del gel de carbón, dependiendo de la aplicación que se le vaya a dar al material. La finalidad de esta etapa puede ser o bien el desarrollo de la porosidad del material [91] o bien la introducción de determinados grupos funcionales, sobre todo oxigenados, en su superficie [92].

Las aplicaciones potenciales de los geles de carbón son numerosas, ya que se trata de materiales de alta pureza, cuyas propiedades pueden ser fácilmente modificadas en función de las características deseadas. Se trata de materiales con una alta superficie y baja conductividad térmica. Actualmente, la bibliografía sobre la aplicación de estos geles como catalizadores o como soporte de los mismos es numerosa [93-98]. Sin embargo, últimamente también están apareciendo trabajos en los que se detalla su uso como adsorbentes [99-100]. Asimismo, encuentran aplicación en supercapacitores [101-103], electrodos, materiales fotovoltaicos [104] y un largo etcétera.

e. Carbones mesoporosos ordenados.

Los carbones mesoporosos ordenados son materiales carbonosos de estructura porosa ordenada, la cual resulta de eliminar el precursor inorgánico sobre el que se sintetizan (Figura 2-11). Corresponden, por tanto, a la imagen en negativo de la plantilla [105-107]. Presentan químicas superficiales complejas y elevado desarrollo superficial, lo que los convierte en potenciales adsorbentes [108-112] y soportes catalíticos [113-115], entre otras aplicaciones.

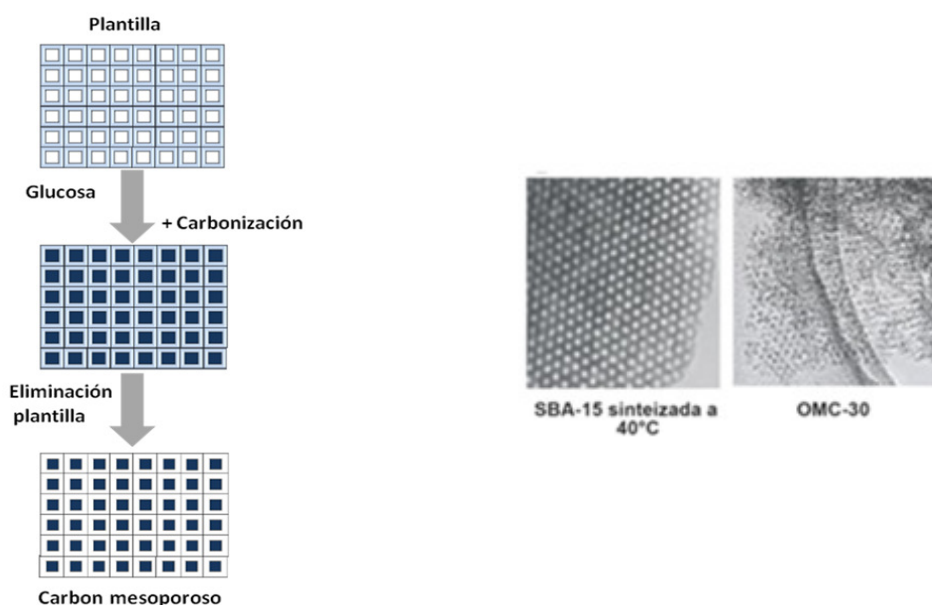


Figura 2-11. Carbones mesoporosos ordenados. Procedimiento de síntesis y microscopía SEM.

ii. Arcillas.

Inicialmente las arcillas se definieron como granos de minerales de un diámetro inferior a 2µm. Además del tamaño de grano, las arcillas tienen en común una estructura mineral. La mayoría de las arcillas de yacimientos naturales presentan estructura laminar o de filosilicato, pero no todas (zeolitas, cuarzo, óxidos minerales...). Desde un punto de vista mineralógico, con el nombre de arcillas se conocen las rocas

sedimentarias, constituidas en su mayor parte por una matriz detrítica (de composición mineralógica variable), en la cual están dispersos en forma de pequeñas láminas o fibrillas, uno o más minerales (llamados arcillosos) cristalinos o amorfos [116]. La mayoría de los geólogos se refieren a silicatos laminares para los minerales de arcilla [117].

La propiedad más importante es la capacidad de algunas arcillas de cambiar su volumen por adsorción de moléculas de agua u otros iones polares en su estructura llamada hinchamiento. Todas las arcillas atraen agua hacia su superficie (adsorción) pero algunas de ellas la llevan al interior de su estructura (absorción).

a. Bentonita.

El nombre bentonita fue sugerido en 1898 para un material arcilloso con propiedades jabonosas encontrado en el fuerte Benton, en la región norteamericana de Wyoming. Estas arcillas tienen estructura de montmorillonita, es decir, son filosilicatos (agregados en forma de escamas) compuestos por dos láminas de tetraedros de oxígeno y silicio, dejando huecos octaédricos interlaminares que pueden ser ocupados por diferentes cationes (estructura 2:1). La fórmula teórica de la montmorillonita es $\text{Na}_y^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}(\text{Al}_2\text{yMg}_y)\text{Si}_4\text{O}_{10}$ [118]. Además, las bentonitas pertenecen al grupo de arcillas denominadas *esmeclitas*, cuya característica principal es que en presencia de agua, éstas se hinchan pudiendo retener gran cantidad de humedad [117,119]. Las propiedades de las bentonitas difieren notablemente en cuanto a composición y mineralogía dependiendo del yacimiento del que se obtengan. Debido a que es un material que se utiliza directamente desde el yacimiento, resulta muy barato en comparación con otros materiales que, para su obtención, necesitan tratamientos térmicos o de síntesis. Su uso principal está relacionado con sus propiedades mecánicas como material de relleno acompañando a otros materiales de construcción dotándoles de mejores propiedades plásticas. En cuanto a su uso como desecante, éste ha sido ampliamente estudiado, incluso en los primeros usos de las arcillas en la industria, mostrando una alta capacidad para la retención de humedad [120]. Más recientemente se han sugerido estos materiales para la retención de compuestos orgánicos tipo catecoles en agua [121].

b. Tierra de Fuller.

La denominación de Tierra de Fuller corresponde a un grupo de arcillas de composición mineralógica diversa. Lo más habitual es que estén compuestas principalmente por paligorskita, esmeclitas cálcicas y/o sepiolita. Incluso se pueden encontrar bajo la denominación Tierra de Fuller montmorillonita, ópalo, caolinita y halloysita.

Se han descrito usos de la Tierra de Fuller en el blanqueado y clarificado de petróleo, así como en el refinado de aceites de alimentación [122-123].

c. Caolinita.

Caolín es el nombre comercial de las arcillas blancas, que están principalmente compuestas por caolinita. Las arcillas caoliníticas se caracterizan por la escasez de sílice y una baja capacidad de absorción de agua. La fórmula química de la caolinita es $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, conformando una estructura plana hexagonal [117].

Los usos de la caolinita son muy variados, destacando su aplicación en la industria del papel como agente blanqueante, y en la fabricación de porcelanas y lozas.

Los yacimientos de caolín con un alto contenido en caolinita en España son numerosos: Lage y Santa Comba (La Coruña); Jove, Cervo, Foz, Guitiriz (Lugo); La Guardia, Porriño, Tuy (Pontevedra); Grado, Salas, Candamo, Belmonte y Oviedo (Asturias); Alange, Manchita, Zarza de Alange, Monterrubio de la Serena (Badajoz); Navas del Pinar (Burgos); Honojosa del Duque (Córdoba); San Martín de Montalbán (Toledo) y Weald y Utrillas de gran desarrollo en la Cordillera Ibérica [124].

d. Hidrotalcita.

La hidrotalcita, $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ es una arcilla aniónica con una estructura similar a la de la brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, en la cual el magnesio se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo. Estos octaedros, al compartir sus orillas, forman láminas bidimensionales. Cuando algunos cationes Mg^{2+} se reemplazan por Al^{3+} , se forma la hidrotalcita y el arreglo laminar adquiere carga residual positiva. Para compensar esta carga positiva se requiere de un anión que generalmente reside en la zona interlaminar, junto con moléculas de agua. El anión interlaminar puede ser intercambiado por muchos otros en medio acuoso u orgánico. Las hidrotalcitas o materiales similares se pueden sintetizar fácilmente en el laboratorio. La variedad de familias de materiales tipo hidrotalcita que se pueden preparar es enorme y la fórmula general que los representa es: $[\text{M(II)}_{1-x}\text{M(III)}_x(\text{OH})_2](\text{A}^{n-})_{n/x} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, en donde $\text{M(II)} = \text{Mg}^{2+}$, Zn^{2+} , Ni^{2+} , etc., $\text{M(III)} = \text{Al}^{3+}$, Fe^{3+} , Ga^{3+} , etc., $\text{A} = (\text{CO}_3)^{2-}$, Cl^- , $(\text{NO}_3)^-$, $(\text{SO}_4)^{2-}$, iso y heteropolianiones, carboxilatos, etc. Únicamente se pueden obtener compuestos tipo hidrotalcita cuando $0.2 \leq x \leq 0.33$, ya que para valores de x fuera de este intervalo se formarían los hidróxidos u óxidos libres del catión en exceso, mezclados con la hidrotalcita. La temperatura de calcinación tiene un efecto muy importante sobre las hidrotalcitas y provoca diversos cambios en sus propiedades fisico-químicas [125-126].

e. Sepiolita.

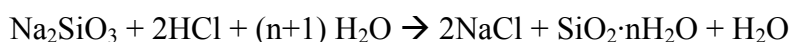
La sepiolita es una arcilla natural e inerte, cuya composición química corresponde a un silicato magnésico hidratado, cuya fórmula química es $[\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4](\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [127]. Los yacimientos de sepiolita son bastantes escasos en el mundo, siendo España el principal productor.

El mineral extraído de forma selectiva, es sometido a un proceso de trituración, secado y clasificado para, finalmente, ser envasado en diferentes formatos y presentaciones acordes al destino final del producto [128]. Son minerales con hábito fibroso con una enorme área superficial debida tanto al pequeño tamaño de partícula como la porosidad estructural que presenta su estructura. La superficie específica teórica se calcula alrededor de los $900 \text{ m}^2/\text{g}$, aunque la superficie accesible es muy inferior [129].

Los usos de la sepiolita son muy variados: aislamientos, arenas para gatos, desecantes, plásticos [130], asfaltos [131]...

*iii. **Otros adsorbentes.****a. Gel de sílice.*

El gel de sílice comercial es un material mesoporoso con estructura amorfa, con un gran volumen de poros de tamaño superior a 20 \AA . Su composición es, prácticamente en su totalidad, SiO_2 . El gel de sílice se puede preparar mediante dos rutas diferentes: la polimerización del ácido silícico y la agregación de partículas coloidales de sílice. De forma comercial, se suele utilizar más la primera de las vías, utilizándose como reactivos silicato sódico y un ácido mineral. El resultado es una dispersión de partículas finas de ácido silícico ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Éste, es altamente reactivo y polimeriza dando lugar a un precipitado blanco de estructura gelatinosa que es propiamente el gel de sílice.



El gel formado es entonces lavado, secado y activado térmicamente. De esta forma se pueden obtener diferentes productos con diferentes propiedades, modificando diferentes características del proceso tales como pH, temperatura de activación, concentraciones iniciales [132].

b. Silicalita.

La silicalita es una zeolita con la estructura tipo MFI. Tiene un tamaño de poro medio de 0.55 nm , que resulta interesante en aplicaciones industriales relacionadas con

la petroquímica. Su preparación es relativamente fácil y destaca por su estabilidad térmica y química. La estructura tipo MFI, cuya fórmula es $[\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}](\text{H}_2\text{O})_{16}$ donde $n < 27$, puede describirse como un sistema tridimensional con dos tipos de canales: canales rectos con sección prácticamente circular (0.56 x 0.53 nm) a lo largo de la dirección cristalográfica *b* y canales sinusoidales de sección elíptica (0.55 x 0.51 nm) a lo largo de la dirección cristalográfica *a* [133-135].

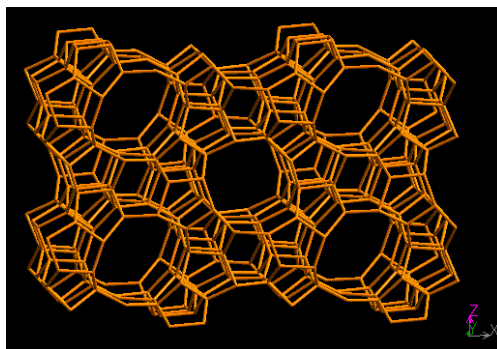


Figura 2-12. Estructura MFI. Copyright © 2007 Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA-SC)

c. Alúmina.

Las alúminas son una serie de sólidos iónicos de fórmula general $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$. Existen multitud de formas cristalinas de las alúminas las cuales se pueden conseguir mediante el calentamiento de los diferentes materiales de partida [136]. Comercialmente, la alúmina más empleada es la forma α , obtenida mediante el calentamiento de cualquiera de las formas trihidratadas (*gibbsita* o *bayerita*) [132]. Estos sólidos tienen áreas superficiales del orden de 150 – 400 m²·g con tamaños de poro en el intervalo de los mesoporos (15 – 60 Å), dependiendo de la forma y el material de partida.

d. Bioadsorbentes: chitosan.

La quitina es un polímero lineal de alto peso molecular de la N-acetil-D-glucosamina, que abunda en las paredes celulares de algunos hongos y en el caparazón de crustáceos como cangrejos, langostas y langostinos. El chitosan es un derivado de la quitina que se obtiene por hidrólisis de esta última, y consiste en uniones de D-glucosamina. La presencia de nitrógeno en su estructura hace que sean susceptibles de emplearse como polímeros quelatantes de metales [137].

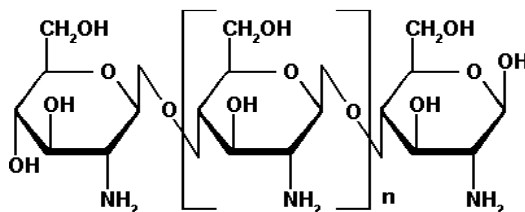


Figura 2-13. Estructura química del quitosán.

La agencia americana de protección del medioambiente (EPA) permite el uso del quitosán en el tratamiento de agua potable, aguas residuales y aguas industriales. Además ciertos tipos de industrias de alimentación, tales como cervecera, vinícola y láctea, descargan sólidos alimenticios en sus efluentes líquidos. Algunos de estos efluentes podrían ser empleados en alimentación animal si se pudieran atrapar mediante un floculante no tóxico como el quitosán [138].

e. Materiales mixtos.

Se están desarrollando materiales mixtos que buscan mejorar las propiedades de sus componentes en un modo sinérgico. Por ejemplo, se pueden encontrar composites mixtos de carbón y arcillas para la descontaminación de efluentes gaseosos [139] y para la separación de N_2 y O_2 [140]. Como adsorbentes en fase líquida también se puede encontrar composites de quitosán y arcillas, para eliminar por ejemplo el selenio del agua potable [141].

V. Adsorbatos: los colorantes.

Para elegir el adsorbente más adecuado es necesario conocer el compuesto que se desea retener sobre su superficie. Como ya se ha comentado los colorantes son compuestos fácilmente hallables en los efluentes líquidos de industrias tales como la papelería, la textil y la de industrias gráficas.

Los colorantes se caracterizan por ser compuestos capaces de absorber o emitir luz en el intervalo visible del espectro (400 – 700 nm). Es importante distinguir entre colorantes y pigmentos. Estos últimos son insolubles en el medio en el que se dispersan por lo que deben fijarse sobre el sustrato unidos a otros compuestos (por ejemplo polímeros); sin embargo los colorantes se aplican directamente desde un líquido en el que son solubles.

Existen numerosas clasificaciones de colorantes, atendiendo a diversos criterios. En función de su origen se pueden distinguir colorantes naturales y artificiales. De manera general y en función de su estructura los colorantes pueden ser orgánicos o inorgánicos [142].

Una de las clasificaciones más empleadas es aquella que como criterio emplea el uso al que va destinado el colorante o del método con el que se aplica [143]:

- Reactivos. Forman un enlace covalente con la fibra, generalmente de algodón.
- Dispersos: son moléculas no iónicas insolubles en agua. Se aplican desde una suspensión acuosa sobre fibras hidrófobas.
- Directos: se trata de colorantes aniónicos solubles en agua. Se aplican sobre todo sobre algodón y celulosa.
- De cuba (*vat dyes*).
- Sulfurosos.
- **Catiónicos o básicos:** se trata de colorantes catiónicos solubles en agua que se aplican sobre papel, poliacrilonitrilo, nailon y poliéster, aunque su uso original era la tinción de sedas y algodones. Algunos de éstos presentan actividad biológica y se emplean como antisépticos.
- **Aniónicos o ácidos.** Se trata de compuestos solubles en agua que se aplican sobre nailon, lana, seda, acrilatos, papel, piel, trabajos de impresión, alimentos y productos cosméticos.
- Mordientes [144].
- Colorantes disolventes. Se trata de colorantes insolubles en agua pero solubles en otros disolventes. Se usan para colorear plásticos, gasolinas, aceites y ceras.

Los colorantes se nombran de dos maneras principalmente. Empleando un nombre comercial o bien haciendo uso del nombre indexado (*Color Index*, C.I. [145]).

Generalmente los nombres comerciales constan de tres partes. La primera es el nombre comercial que designa el fabricante y la clase de colorantes; la segunda, el color; la tercera es un código propio del fabricante para matizar el tono y las propiedades más características del compuestos (R: rojizo, B: azulado; G: verdoso; R: resistente al lavado...) [146]. Los nombres indexados se derivan del tipo de aplicación del colorante, del color o el tono y de un número secuencial. Cuando el fabricante revela

la estructura química del colorante, a éste se le asigna un código de cinco cifras (Tabla 2-4):

Tabla 2-4. Números de clasificación del índice de color en función de la estructura.

Estructura	Intervalo	Estructura	Intervalo
Nitroso	10000-10299	Tiazol	49000-49399
Nitro	10300-10999	Indamina	49400-49699
Monoazo	11000-19999	Indofenol	49700-49999
Diazo	20000-29999	Azina	50000-50999
Estilbeno	40000-40799	Oxazina	51000-51999
Diarilmetano	41000-41999	Tiazina	52000-52999
Triarilmetano	42000-44999	Aminocetona	56000-56999
Xanteno	45000-45999	Antraquinona	58000-72999
Acridina	46000-46999	Indigoide	73000-73999
Quinolina	47000-47999	Ftalocianino	74000-74999
Metino	48000-48999	Pigmentos inorgánicos	77000-77999

En el presente trabajo se han utilizado dos colorantes, uno catiónico (*Methylene Blue* o *Basic Blue 9*) y otro aniónico (*Orange II* o *Acid Orange 7*), elegidos como compuestos modelo por su diferente carácter iónico.

i. Methylene Blue.

Se trata de un compuesto aromático heterocíclico con numerosas aplicaciones. Fue sintetizado originalmente por Heinrich Caro y producido a gran escala por la BASF desde 1876 [147]. Se emplea en campos tan variados como la medicina (en 1891 fue aplicado por Paul Guttman y Paul Ehrlichen en el tratamiento de la malaria [148]), tinciones celulares o en la industria textil [149].

ii. Orange II.

El *Orange II* es también un compuesto heterocíclico aniónico azoico [150] empleado tanto en industrias textiles como papeleras [151].

VI. Adsorción en el tratamiento de las aguas residuales.

La adsorción se emplea en el tratamiento de las aguas residuales principalmente como método de refino, y por lo tanto después de otros tratamientos más comunes, como por ejemplo un tratamiento biológico. La búsqueda de la palabra “*adsorption*” en la página web de la EPA (*Environmental Protection Agency*) de los Estados Unidos

conduce a 17900 resultados, y si combinamos con el vocablo “*wastewater*” se obtienen 8100 resultados de búsqueda.

Las ventajas de la adsorción en el tratamiento de aguas residuales son numerosas y entre ellas se puede destacar que es una tecnología que permite tratar altos caudales de contaminantes y con pequeños requerimientos de espacio. Además se puede incorporar fácilmente a líneas de tratamiento ya existentes. Sin embargo presenta ciertas desventajas. En determinadas condiciones, el carbón activado granular puede generar sulfuro de hidrógeno proveniente del crecimiento bacteriano, y que supone una fuente de olores y corrosión. Además si no fuera posible regenerar el sólido adsorbente, éste se convierte en un residuo. Los sistemas de adsorción requieren que el influente tenga una baja concentración de sólidos en suspensión y variaciones en el pH, la temperatura y el flujo pueden afectar a la efectividad del tratamiento.

El sólido más empleado como adsorbente en el tratamiento de aguas residuales es el carbón activado, ya sea de forma granular o en polvo. Sin embargo, dependiendo de las características físico-químicas del agua a tratar se pueden emplear otros adsorbentes, como los que han sido previamente descritos.

i. La adsorción de colorantes.

Definido el problema medioambiental que supone la presencia de colorantes en las aguas residuales y enumerados los métodos que pueden emplearse para eliminarlos, cabe preguntarse cuál o cuáles de estos métodos son los que más interés suscitan. Para ello, se hace una búsqueda bibliográfica, incluyendo como palabras clave en *Topic* los términos que aparecen a continuación en la *Web of Knowledge* (WOK) el día 24 de Agosto de 2011. El número de referencias de cada combinación de términos se incluye recuadrado en la Figura 2-14:

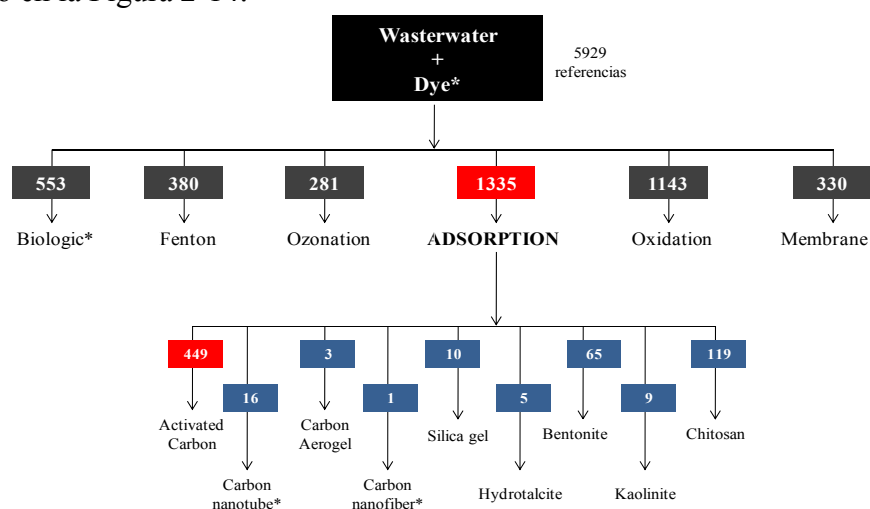


Figura 2-14. Relación de palabras clave y número de referencias de cada combinación

De las más de 100000 referencias a las que conduce la búsqueda del término *Wastewater*, casi 6000 corresponden a aguas contaminadas con colorantes. La adsorción es el método de tratamiento más investigado a la hora de tratar este tipo de aguas residuales. De las 5 referencias más citadas a las que conduce la búsqueda (*Wastewater + Dye**) entre el año 1899 y 2011, tres corresponden a adsorción [152-154]. Asimismo, el carbón activado supone más de un tercio del total de referencias de adsorción de colorantes, siendo por tanto el adsorbente más empleado en investigación a pesar de su ya dilatada trayectoria.

En cuanto a la variación con el tiempo, el mismo recurso electrónico WOK permite analizar la evolución del número de referencias bibliográficas.

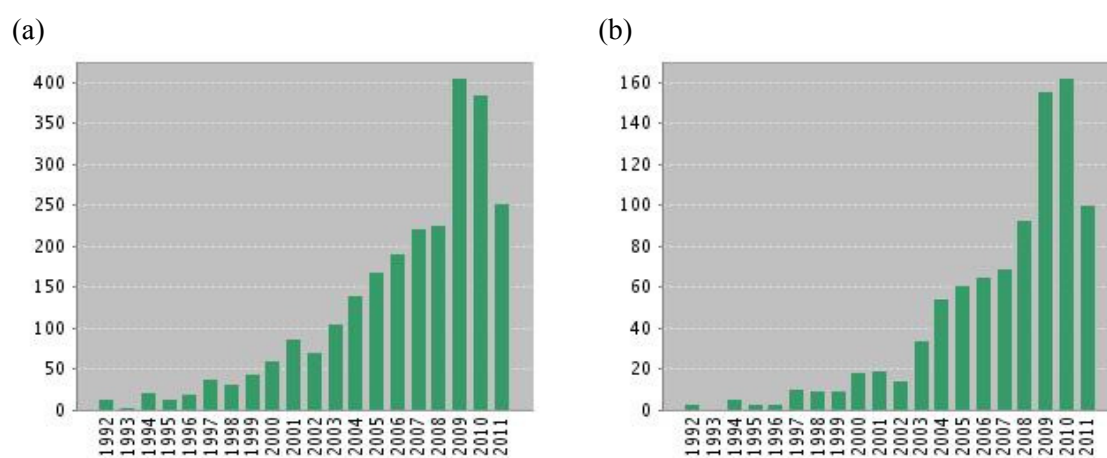


Figura 2-15. Número de referencias que incluyen los términos (a) *wastewater + dye** y (b) *wastewater + dye* + adsorption*.

La Figura 2-15 demuestra el creciente interés de la comunidad científica por el tratamiento de las aguas residuales contaminadas con colorantes y la absoluta vigencia de la adsorción para su remediación.

5. Objeto y alcance.

En el Grupo de Catálisis y Procesos de Separación, perteneciente al Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense se viene desarrollando desde hace varios años una amplia línea de investigación sobre la eliminación de la materia orgánica contaminante presente en aguas tanto superficiales como residuales mediante distintos tipos de tratamientos, como procesos de adsorción y de oxidación catalítica y no catalítica. Para ello se ha contado con la financiación de diversos proyectos nacionales, regionales y locales, como los proyectos “Tratamiento y reutilización de

aguas residuales para un desarrollo sostenible-TRAGUA” (CSD2006-044) del Ministerio de Ciencia e Innovación, en el Programa Consolider-Ingenio2010 y “Red madrileña de tratamientos avanzados para aguas residuales con contaminantes no biodegradables-REMTAVARES” de la Comunidad de Madrid.

Por ello y dentro de la línea general, se consideró de interés centrar la atención en una vía de trabajo encaminada a la investigación de la eliminación de la materia orgánica de estas aguas con colorantes por medio de un proceso combinado de adsorción y oxidación húmeda. En este sentido, este trabajo se ha enmarcado en dos proyectos titulados “Procesos combinados de adsorción y oxidación húmeda para el tratamiento de aguas residuales de industrias de impresión y artes gráficas” (CTQ2008-02728) del Ministerio de Educación y Ciencia y “Aplicación de procesos de oxidación avanzada en la depuración de las aguas residuales de las industrias derivadas del sector del papel y tintas” (PR34/07-15913) financiado por la UCM/Santander.

El presente trabajo recoge la primera etapa de la combinación de tratamientos sugerida: la adsorción de colorantes. Para ello se ha realizado una selección de adsorbentes prometedores, ya sea por su precio o por sus propiedades técnicas. Se ha trabajado tanto con materiales estándar comerciales y sus modificaciones para adaptarlos al proceso, como con materiales nuevos, diseñados ex profeso para la adsorción de colorantes.

Los resultados que se muestran en esta memoria corresponden a la adsorción en discontinuo de Methylene Blue y Orange II sobre adsorbentes de naturaleza carbonosa, arcillas y un biopolímero (chitosan). El estudio comprende las isothermas de equilibrio de adsorción y su modelado, así como la cinética de los diferentes sistemas colorante-adsorbente. Asimismo, los resultados de adsorción se presentan acompañados de una amplia caracterización de los sólidos que permite relacionar las propiedades físicas de los mismos con sus propiedades adsorbentes.

El objetivo del trabajo ha sido, por consiguiente, el estudio de adsorbentes con altas capacidades y velocidades de adsorción, versátiles y de fácil manejo para ser empleados en el tratamiento de efluentes líquidos contaminados con colorantes.

6. Bibliografía.

1. McMullan, G., y col., *Microbial decolourisation and degradation of textile dyes*. Applied Microbiology and Biotechnology, 2001. **56**(1): p. 81-87.
2. <http://www.cnae.com.es> [acceso 2011 5/Marzo].

3. www.cityc.es [acceso 2011 11/Octubre].
4. <http://www.aspapel.es/>. [acceso 2011 11/Octubre].
5. Sleiman, M., y col., *Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **77**(1-2): p. 1-11.
6. Zaghbani, N., A. Hafiane, and M. Dhahbi, *Removal of Safranin T from wastewater using micellar enhanced ultrafiltration*. Desalination, 2008. **222**(1-3): p. 348-356.
7. Wu, J.-S., y col., *Removal of cationic dye methyl violet 2B from water by cation exchange membranes*. Journal of Membrane Science, 2008. **309**(1-2): p. 239-245.
8. Sudarjanto, G., B. Keller-Lehmann, and J. Keller, *Optimization of integrated chemical-biological degradation of a reactive azo dye using response surface methodology*. Journal of Hazardous Materials, 2006. **138**(1): p. 160-168.
9. Sarria, V., y col., *Degradation of a biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewaters by a new integrated iron(III) photoassisted-biological treatment*. Applied Catalysis B: Environmental, 2003. **40**(3): p. 231-246.
10. García-Montaña, J., y col., *Pilot plant scale reactive dyes degradation by solar photo-Fenton and biological processes*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2008. **195**(2-3): p. 205-214.
11. Lodha, B. and S. Chaudhari, *Optimization of Fenton-biological treatment scheme for the treatment of aqueous dye solutions*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **148**(1-2): p. 459-466.
12. Forgacs, E., T. Cserhádi, and G. Oros, *Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review*. Environment International, 2004. **30**(7): p. 953-971.
13. Rodríguez Fernández-Alba A., L.G.P., Rosal García R., Dorado Valiño M., Villar Fernández S., Sanz García J.M., *Tratamientos avanzados de aguas residuales industriales. Informe de vigilancia tecnológica.*, ed. F.p.e.c.m.d. CEIM, Madrid.
14. Adán Delgado, M.C., *Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO₂ y Fe-TiO₂ para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar*, en *Departamento de Química Física Aplicada*. 2008, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC): Madrid.
15. Jr, W.J.W., *Control de la calidad del agua. Procesos fisicoquímicos*. 1979: Editorial Reverté S.A.
16. Mahmoodi, N.M., y col., *Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies*. Desalination, 2011. **268**(1-3): p. 117-125.

17. Bayramoglu, G., B. Altintas, and M.Y. Arica, *Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin*. Chemical Engineering Journal, 2009. **152**(2-3): p. 339-346.
18. Dizge, N., y col., *Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **150**(3): p. 737-746.
19. Wang, L., y col., *Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from Polygonum orientale Linn: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies*. Desalination, 2010. **254**(1-3): p. 68-74.
20. Rodríguez, J.A.R., *Cinéticas de adsorción de p-nitrofenol y p-bromofenol puros y en mezclas en disolución acuosa sobre carbón activo*, en *Departamento de Ingeniería Química*. 1989, Universidad Complutense de Madrid: Madrid.
21. Zhou, S., y col., *Competitive adsorption of Hg²⁺, Pb²⁺ and Co²⁺ ions on polyacrylamide/attapulgit*. Desalination. **In Press, Corrected Proof**.
22. C.H. Giles, T.H.M., S.N. Nakhwa, D. Smith, *Studies in adsorption. Part XI: A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface area of solids*. J. Chem. Soc., 1960. **111**: p. 20.
23. Do, D.D., *Adsorption analysis: equilibria and kinetics*. Series on chemical engineering, ed. R.T. Yang. 1998, Londres: Imperial College Press.
24. Walker, G.M., y col., *Kinetics of a reactive dye adsorption onto dolomitic sorbents*. Water Research, 2003. **37**(9): p. 2081-2089.
25. Dogan, M., y col., *Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions*. Chemical Engineering Journal, 2006. **124**(1-3): p. 89-101.
26. Yuh-Shan, H., *Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions*. Scientometrics, 2004. **59**(1): p. 171-177.
27. Yang, X. and B. Al-Duri, *Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon*. Journal of Colloid and Interface Science, 2005. **287**(1): p. 25-34.
28. Ho, Y.S. and G. McKay, *A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents*. Process Safety and Environmental Protection, 1998. **76**(4): p. 332-340.
29. Nadeem, M., y col., *Sorption of lead from aqueous solution by chemically modified carbon adsorbents*. Journal of Hazardous Materials, 2006. **138**(3): p. 604-613.

30. Aharoni, C. and F.C. Tompkins, *Kinetics of Adsorption and Desorption and the Elovich Equation*, in *Advances in Catalysis*, H.P. D.D. Eley and B.W. Paul, Editors. 1970, Academic Press. p. 1-49.
31. Wu, F.-C., R.-L. Tseng, and R.-S. Juang, *Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems*. Chemical Engineering Journal, 2009. **150**(2-3): p. 366-373.
32. Chien, S.H. and W.R. Clayton, *Application of Elovich Equation to the Kinetics of Phosphate Release and Sorption in Soils I*. Soil Sci. Soc. Am. J., 1980. **44**(2): p. 265-268.
33. Ritchie, A.G., *Alternative to the Elovich equation for the kinetics of adsorption of gases on solids*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1977. **73**: p. 1650-1653.
34. Dogan, M., Y. Özdemir, and M. Alkan, *Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite*. Dyes and Pigments, 2007. **75**(3): p. 701-713.
35. Kumar, K.V. and K. Porkodi, *Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using Paspalum notatum*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **146**(1-2): p. 214-226.
36. Sun, Q. and L. Yang, *The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle*. Water Research, 2003. **37**(7): p. 1535-1544.
37. Kumar, K.V., V. Ramamurthi, and S. Sivanesan, *Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash*. Journal of Colloid and Interface Science, 2005. **284**(1): p. 14-21.
38. Yadava, K.P.T., B. S.; Panday, K. K.; Singh, V. N, *Fly ash for the treatment of Cd(II) rich effluents*. Environ. Tech. Letters, 1987. **8**.
39. Helffrich, F., *Ion Exchange*. Vol. 6. 1962, Nueva York: McGraw-Hill Book Company, Inc.
40. Spahn, H. and E.U. Schlünder, *The scale-up of activated carbon columns for water purification, based on results from batch tests--I : Theoretical and experimental determination of adsorption rates of single organic solutes in batch tests*. Chemical Engineering Science. **30**(5-6): p. 529-537.
41. Ponnusami, V., K.S. Rajan, and S.N. Srivastava, *Application of film-pore diffusion model for methylene blue adsorption onto plant leaf powders*. Chemical Engineering Journal, 2010. **163**(3): p. 236-242.
42. Ko, D.C.K., J.F. Porter, and G. McKay, *Film-pore diffusion model for the fixed-bed sorption of copper and cadmium ions onto bone char*. Water Research, 2001. **35**(16): p. 3876-3886.

43. W. Hui, C., B. Chen, and G. McKay, *Contact time optimization of two-stage batch adsorber systems using the modified film-pore diffusion model*. Chemical Engineering Science, 2002. **57**(14): p. 2863-2873.
44. Choy, K.K.H., J.F. Porter, and G. McKay, *Film-pore diffusion models-- analytical and numerical solutions*. Chemical Engineering Science, 2004. **59**(3): p. 501-512.
45. Chen, B., C.W. Hui, and G. McKay, *Film-Pore Diffusion Modeling for the Sorption of Metal Ions from Aqueous Effluents onto Peat*. Water Research, 2001. **35**(14): p. 3345-3356.
46. Quek, S.Y. and B. Al-Duri, *Application of film-pore diffusion model for the adsorption of metal ions on coir in a fixed-bed column*. Chemical Engineering and Processing, 2007. **46**(5): p. 477-485.
47. Crank, J., *The mathematics of diffusion*. Second ed. 1979, Oxford: Clarendon Press.
48. Choy, K.K.H. and G. McKay, *Sorption of cadmium, copper, and zinc ions onto bone char using Crank diffusion model*. Chemosphere, 2005. **60**(8): p. 1141-1150.
49. Peel, R.G., A. Benedek, and C.M. Crowe, *A branched pore kinetic model for activated carbon adsorption*. AIChE Journal, 1981. **27**(1): p. 26-32.
50. Yang, X.-Y. and B. Al-Duri, *Application of branched pore diffusion model in the adsorption of reactive dyes on activated carbon*. Chemical Engineering Journal, 2001. **83**(1): p. 15-23.
51. Matsui, Y., y col., *Branched pore kinetic model analysis of geosmin adsorption on super-powdered activated carbon*. Water Research, 2009. **43**(12): p. 3095-3103.
52. McKay, G. and B. Al Duri, *Branched-pore model applied to the adsorption of basic dyes on carbon*. Chemical Engineering and Processing. **24**(1): p. 1-13.
53. Zhang, Q., y col., *User-oriented batch reactor solutions to the homogeneous surface diffusion model for different activated carbon dosages*. Water Research, 2009. **43**(7): p. 1859-1866.
54. McKay, G., *Solution to the homogeneous surface diffusion model for batch adsorption systems using orthogonal collocation*. Chemical Engineering Journal, 2001. **81**(1-3): p. 213-221.
55. Lee, V.K.C. and G. McKay, *Comparison of solutions for the homogeneous surface diffusion model applied to adsorption systems*. Chemical Engineering Journal, 2004. **98**(3): p. 255-264.

56. Slaney, A.J. and R. Bhamidimarri, *Adsorption of pentachlorophenol (PCP) by activated carbon in fixed beds: Application of homogeneous surface diffusion model*. Water Science and Technology, 1998. **38**(7): p. 227-235.
57. Yang, X., S. Robert Otto, and B. Al-Duri, *Concentration-dependent surface diffusivity model (CDSDM): numerical development and application*. Chemical Engineering Journal, 2003. **94**(3): p. 199-209.
58. Choong, T.S.Y., y col., *Film-pore-concentration-dependent surface diffusion model for the adsorption of dye onto palm kernel shell activated carbon*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006. **301**(2): p. 436-440.
59. Wong, T.N., *Modelling of Adsorption of Dyes from Aqueous Solution by Activated Carbon*. 2004, Universiti Putra Malaysia..
60. Garcia-Reyes, R.B. and J.R. Rangel-Mendez, *Adsorption kinetics of chromium(III) ions on agro-waste materials*. Bioresource Technology, 2010. **101**(21): p. 8099-8108.
61. Treybal, R.E., *Operaciones de transferencia de masa*. 2 ed: McGraw-Hill.
62. Rodríguez-Reinoso, F., *Activated Carbon and Adsorption*, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, K.H.J. Buschow, y col., Editors. 2001, Elsevier: Oxford.
63. Marsh, H. and F. Rodríguez-Reinoso, *Activated Carbon*. 2006, Oxford: Elsevier Science Ltd.
64. Parker, P.M., *2006-2011 World Outlook for Pulverized & Granular Activated & Reactivated Carbon*. 2005, ICON Group International, Inc. p. 1.
65. www.icongrouponline.com. [acceso 2011 13/Septiembre].
66. Louis, B., y col., *Advances in the Use of Carbon Nanomaterials in Catalysis*, in *Ordered Porous Solids*, V. Valentin, M. Svetlana, and T. Michael, Editors. 2009, Elsevier: Amsterdam. p. 621-649.
67. <http://www.oviedocorreo.es/personales/carbon/nanotubos/nanotubos.htm> [acceso 11/Octubre].
68. http://www.gecarbon.org/Boletines/Boletin/boletinGEC_009.pdf [acceso 2011 13/Octubre].
69. http://www.gecarbon.org/Boletines/Boletin/boletinGEC_006.pdf. [acceso 2011 13/Octubre].
70. <http://www.grupoantolin.com>. [acceso 2011 22/Marzo].
71. Díaz Taboada, M.C., *Síntesis de nanotubos de carbono por CVD y su aplicación en el tratamiento de aguas residuales industriales.*, en *Departamento de Ingeniería Química*. 2009, Universidad Complutense de Madrid: Madrid.

72. Baughman, R.H., A.A. Zakhidov, and W.A. de Heer, *Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications*. Science, 2002. **297**(5582): p. 787-792.
73. Nguyen CV, C.K.-J., Stevens RMD, Delzeit L, Cassell A, Han J, Meyyappan M. , *Carbon nanotube tip probes: stability and lateral resolution in scanning probe microscopy and application to surface science in semiconductors* Nanotechnology, 2001. **12**(3): p. 363-367.
74. Brinker C.J., S.G.W., *The physics and chemistry of sol-gel processing*. Sol-gel Science. 1990: Academic Press, INC.
75. Fairén, D., *Aerogeles monolíticos de carbón como adsorbentes para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (BTX)*, en *Departamento de Química Inorgánica*. 2006, Universidad de Granada: Granada.
76. Pekala, R.W. and J. Fricke, *Organic Aerogels*, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, K.H.J. Buschow, y col., Editors. 2001, Elsevier: Oxford. p. 6502-6506.
77. Matos, I., y col., *The effect of surfactants on the porosity of carbon xerogels*. Microporous and Mesoporous Materials, 2006. **92**(1-3): p. 38-46.
78. Liang, C., G. Sha, and S. Guo, *Resorcinol-formaldehyde aerogels prepared by supercritical acetone drying*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **271**(1-2): p. 167-170.
79. Shimoyama, Y., y col., *Drying processes for preparation of titania aerogel using supercritical carbon dioxide*. Chemical Engineering Research and Design, 2010. **88**(10): p. 1427-1431.
80. Al-Muhtaseb, S.A. and J.A. Ritter, *Preparation and Properties of Resorcinol-Formaldehyde Organic and Carbon Gels*. Advanced Materials, 2003. **15**(2): p. 101-114.
81. Léonard, A., y col., *Suitability of convective air drying for the production of porous resorcinol-formaldehyde and carbon xerogels*. Carbon, 2005. **43**(8): p. 1808-1811.
82. Kraiwattanawong, K., H. Tamon, and P. Praserttham, *Influence of solvent species used in solvent exchange for preparation of mesoporous carbon xerogels from resorcinol and formaldehyde via subcritical drying*. Microporous and Mesoporous Materials, 2011. **138**(1-3): p. 8-16.
83. Job, N., y col., *Synthesis optimization of organic xerogels produced from convective air-drying of resorcinol-formaldehyde gels*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **352**(1): p. 24-34.
84. Zubizarreta, L., y col., *Microwave drying as an effective method to obtain porous carbon xerogels*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**(33): p. 4024-4026.

85. Tamon, H., y col., *Preparation of mesoporous carbon by freeze drying*. Carbon, 1999. **37**(12): p. 2049-2055.
86. Tamon, H., y col., *Influence of freeze-drying conditions on the mesoporosity of organic gels as carbon precursors*. Carbon, 2000. **38**(7): p. 1099-1105.
87. Yamamoto, T., y col., *Preparation and characterization of carbon cryogel microspheres*. Carbon, 2002. **40**(8): p. 1345-1351.
88. Yamamoto, T., y col., *Control of mesoporosity of carbon gels prepared by sol-gel polycondensation and freeze drying*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001. **288**(1-3): p. 46-55.
89. Tonanan, N., y col., *Improvement of mesoporosity of carbon cryogels by ultrasonic irradiation*. Carbon, 2005. **43**(3): p. 525-531.
90. Moreno-Castilla, C. and F.J. Maldonado-Hódar, *Carbon aerogels for catalysis applications: An overview*. Carbon, 2005. **43**(3): p. 455-465.
91. Zubizarreta, L., y col., *Tailoring the textural properties of activated carbon xerogels by chemical activation with KOH*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **115**(3): p. 480-490.
92. Silva, A.M.T., y col., *Controlling the surface chemistry of carbon xerogels using HNO₃-hydrothermal oxidation*. Carbon, 2009. **47**(7): p. 1670-1679.
93. Kim, H.-J., y col., *Highly dispersed platinum-carbon aerogel catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells*. Carbon, 2008. **46**(11): p. 1393-1400.
94. Du, H., y col., *Carbon aerogel supported Pt-Ru catalysts for using as the anode of direct methanol fuel cells*. Carbon, 2007. **45**(2): p. 429-435.
95. Dawidziuk, M.B., F. Carrasco-Marín, and C. Moreno-Castilla, *Influence of support porosity and Pt content of Pt/carbon aerogel catalysts on metal dispersion and formation of self-assembled Pt-carbon hybrid nanostructures*. Carbon, 2009. **47**(11): p. 2679-2687.
96. Machado, B.F., y col., *Carbon xerogel supported noble metal catalysts for fine chemical applications*. Catalysis Today, 2010. **149**(3-4): p. 358-364.
97. Arbizzani, C., y col., *Graphene and carbon nanotube structures supported on mesoporous xerogel carbon as catalysts for oxygen reduction reaction in proton-exchange-membrane fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy. **In Press, Corrected Proof**.
98. Figueiredo, J.L., y col., *Development of carbon nanotube and carbon xerogel supported catalysts for the electro-oxidation of methanol in fuel cells*. Carbon, 2006. **44**(12): p. 2516-2522.

99. Ling, S.K., y col., *KOH catalysed preparation of activated carbon aerogels for dye adsorption*. Journal of Colloid and Interface Science. **In Press, Corrected Proof**.
100. Girgis, B.S., A.A. Attia, and N.A. Fathy, *Potential of nano-carbon xerogels in the remediation of dye-contaminated water discharges*. Desalination, 2011. **265**(1-3): p. 169-176.
101. Qin, C.-l., y col., *Activated nitrogen-enriched carbon/carbon aerogel nanocomposites for supercapacitor applications*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009. **19**(Supplement 3): p. s738-s742.
102. An, H., y col., *Polypyrrole/carbon aerogel composite materials for supercapacitor*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(19): p. 6964-6969.
103. Sun, G., y col., *New concept of in situ carbide-derived carbon/xerogel nanocomposite materials for electrochemical capacitor*. Materials Letters. **In Press, Corrected Proof**.
104. Kim, P.-H., J.-D. Kwon, and J.S. Kim, *The impregnated synthesis of polypyrrole into carbon aerogel and its applications to photovoltaic materials*. Synthetic Metals, 2004. **142**(1-3): p. 153-160.
105. Karandikar, P., y col., *Synthesis and characterization of mesoporous carbon through inexpensive mesoporous silica as template*. Microporous and Mesoporous Materials, 2007. **98**(1-3): p. 189-199.
106. Long, D., y col., *Effect of template and precursor chemistry on pore architectures of triblock copolymer-templated mesoporous carbons*. Microporous and Mesoporous Materials, 2009. **121**(1-3): p. 58-66.
107. Ting, C.-C., y col., *A one-pot route to synthesize highly ordered mesoporous carbons and silicas through organic-inorganic self-assembly of triblock copolymer, sucrose and silica*. Microporous and Mesoporous Materials, 2010. **128**(1-3): p. 1-11.
108. Darmstadt, H., y col., *Pore structure and graphitic surface nature of ordered mesoporous carbons probed by low-pressure nitrogen adsorption*. Microporous and Mesoporous Materials, 2003. **60**(1-3): p. 139-149.
109. Gu, Z., B. Deng, and J. Yang, *Synthesis and evaluation of iron-containing ordered mesoporous carbon (FeOMC) for arsenic adsorption*. Microporous and Mesoporous Materials, 2007. **102**(1-3): p. 265-273.
110. Knöfel, C., y col., *Green solvent extraction of a triblock copolymer from mesoporous silica: Application to the adsorption of carbon dioxide under static and dynamic conditions*. Microporous and Mesoporous Materials, 2010. **128**(1-3): p. 26-33.

111. Levario, T.J., y col., *Rapid adsorption of alcohol biofuels by high surface area mesoporous carbons*. Microporous and Mesoporous Materials. **In Press, Corrected Proof**.
112. Xu, D.P., y col., *Synthesis of mesoporous carbon and its adsorption property to biomolecules*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **115**(3): p. 461-468.
113. Liu, Z., y col., *Synthesis of Pt-containing ordered mesoporous carbons and their catalysis for toluene hydrogenation*. Materials Letters. **In Press, Uncorrected Proof**.
114. Peng, L., y col., *Preparation of sulfonated ordered mesoporous carbon and its use for the esterification of fatty acids*. Catalysis Today, 2010. **150**(1-2): p. 140-146.
115. Yang, J., y col., *The metal-incorporated mesoporous carbon with high performance in capture and degradation of volatile nitrosamines*. Catalysis Today, 2009. **148**(1-2): p. 88-96.
116. Ocaña Zarceno, M.d.l.Á., *Síntesis de hidrotalcitas y materiales derivados: aplicación en catálisis básica.*, en *Departamento de Ingeniería Química*. 2005, Universidad Complutense de Madrid: Madrid.
117. Velde, B., *Introduction to clay minerals. Chemistry, origins, uses and environmental significance*. . Applied Clay Science. Vol. 8. 1992, Londres: Chapman & Hall. 79-80.
118. Karimi, L. and A. Salem, *Analysis of bentonite specific surface area by kinetic model during activation process in presence of sodium carbonate*. Microporous and Mesoporous Materials, 2011. **141**(1-3): p. 81-87.
119. Bergaya F., T.B.K.G., Lagaly G., *Handbook of Clay Science*, ed. Elsevier. 2006.
120. Aochi, Y.O. and W.J. Farmer, *Effects of surface charge and particle morphology on the sorption/desorption behavior of water on clay minerals*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011. **374**(1-3): p. 22-32.
121. Shakir, K., y col., *Removal of catechol from aqueous solutions by adsorption onto organophilic-bentonite*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **150**(3): p. 765-773.
122. Oubagaranadin, J.U.K., N. Sathyamurthy, and Z.V.P. Murthy, *Evaluation of Fuller's earth for the adsorption of mercury from aqueous solutions: A comparative study with activated carbon*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **142**(1-2): p. 165-174.
123. Atun, G., y col., *Adsorptive removal of methylene blue from colored effluents on fuller's earth*. Journal of Colloid and Interface Science, 2003. **261**(1): p. 32-39.

124. <http://www.uned.es/cristamine/fichas/caolinita/caolinita.htm>. [acceso 2011 19/Marzo].
125. Wu, T., y col., *Thiocyanate removal from aqueous solution by a synthetic hydrotalcite sol*. Journal of Colloid and Interface Science, 2011. **355**(1): p. 198-203.
126. Moroz, T., y col., *Formation of spinel from hydrotalcite-like minerals and destruction of chromite implanted by inorganic salts*. Applied Clay Science, 2001. **18**(1-2): p. 29-36.
127. Akçay, G., M. Akçay, and K. Yurdakoç, *Removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions by partially characterized organophilic sepiolite: thermodynamic and kinetic calculations*. Journal of Colloid and Interface Science, 2005. **281**(1): p. 27-32.
128. <http://www.sepiolita.com.es/>. [acceso 2011 17/Marzo].
129. <http://www.uclm.es/users/higueras/yymm/arcillas.htm#sepiol>. [acceso 2011 22/Marzo].
130. Isçi, E. and S.I. Turutoglu, *Stabilization of the mixture of bentonite and sepiolite as a water based drilling fluid*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2011. **76**(1-2): p. 1-5.
131. Çınar, M., y col., *Rheological properties of sepiolite ground in acid and alkaline media*. Applied Clay Science, 2009. **42**(3-4): p. 422-426.
132. Yang, R.T., *Adsorbents: fundamentals and applications*, ed. Elsevier. 2003, Amsterdam.
133. Pérez Carvajal, J., Quijano Laudes, L., Lahoz Espinosa, R., Mateos González, E., De La Fuente Leis, X., Coronas Ceresuela, J., *Síntesis de Zeolitas (Silicalita-I) sobre Sustratos Modificados Mediante Ablación Láser*. Revista de la sociedad española de mineralogía, 2008. **9**.
134. Flanigen, E.M., Bennett, J.M., Grose, R.W., Cohen, J.P., Patton, R.L., Kirchner, R.M. and Smith, J.V., *Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve*. Nature, 1978. **271**.
135. <http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ref.xsl>. [13/Marzo/2011].
136. Kasprzyk-Hordern, B., *Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment*. Advances in Colloid and Interface Science, 2004. **110**(1-2): p. 19-48.
137. http://www.tecnociencia.es/especiales/intercambio_ionico/clasificacion.htm [acceso 2011 20/Marzo].
138. <http://www.stormklear.com/>. [acceso 2011 18/Marzo].

139. Yates, M., M.A. Martín-Luengo, and L. Vega Argomaniz, *Design of activated carbon-clay composites for effluent decontamination*. Microporous and Mesoporous Materials. **In Press, Accepted Manuscript**.
140. Zhu, H.Y., E.F. Vansant, and G.Q. Lu, *Development of Composite Adsorbents of Carbon and Intercalated Clay for N₂ and O₂ Adsorption: A Preliminary Study*. Journal of Colloid and Interface Science, 1999. **210**(2): p. 352-359.
141. Bleiman, N. and Y.G. Mishaël, *Selenium removal from drinking water by adsorption to chitosan-clay composites and oxides: Batch and columns tests*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **183**(1-3): p. 590-595.
142. Zollinger, H., ed. *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments* 3 edición ed. Helvetica Chimica Acta. 2003, Wiley-VCH: Suiza. 647.
143. Hunger, K., *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*. 2003, Alemania: John Wiley & Sons.
144. Vinu, R., S.U. Akki, and G. Madras, *Investigation of dye functional group on the photocatalytic degradation of dyes by nano-TiO₂*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **176**(1-3): p. 765-773.
145. <http://www.colour-index.org/>. [acceso 2011 13/Octubre].
146. Lazar, T., *Industrial Dyes—Chemistry, Properties, Applications*. Color Research & Application, 2005. **30**(1): p. 74-75.
147. Mills, A., y col., *Effect of alkali on methylene blue (C.I. Basic Blue 9) and other thiazine dyes*. Dyes and Pigments, 2011. **88**(2): p. 149-155.
148. Schirmer, R.H., y col., *“Lest we forget you — methylene blue ...”*. Neurobiology of Aging, 2011. **32**(12): p. 2325.e7-2325.e16.
149. González, A.S. and S.S. Martínez, *Study of the sonophotocatalytic degradation of basic blue 9 industrial textile dye over slurry titanium dioxide and influencing factors*. Ultrasonics Sonochemistry, 2008. **15**(6): p. 1038-1042.
150. Chen, L., y col., *Decolorization of the azo dye Orange II in a montmorillonite/H₂O₂ system*. Desalination, 2011(0).
151. Xiong, Y., y col., *Treatment of dye wastewater containing acid orange II using a cell with three-phase three-dimensional electrode*. Water Research, 2001. **35**(17): p. 4226-4230.
152. Crini, G., *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review*. Bioresource Technology, 2006. **97**(9): p. 1061-1085.
153. Kannan, N. and M.M. Sundaram, *Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study*. Dyes and Pigments, 2001. **51**(1): p. 25-40.

154. Aksu, Z., *Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review*. Process Biochemistry, 2005. **40**(3-4): p. 997-1026.

3. Materiales y procedimientos.

En este capítulo se describen las técnicas, instalaciones y procedimientos experimentales empleados durante la realización de esta tesis, desde la síntesis y caracterización de los adsorbentes hasta los ensayos de adsorción de los colorantes presentes en las muestras líquidas.

1. Productos empleados.

A continuación se relacionan los productos empleados en el desarrollo de este trabajo de investigación. Se clasifican en función del estado físico en el que se encuentran durante su aplicación.

I. Gases.

Los productos gaseosos empleados son los siguientes:

- Aire. Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bar y con una pureza superior al 99.99 % (Praxair).
- Nitrógeno. Envasado en botellas de acero a una presión de 200 bar y con una pureza superior al 99.998 % (Praxair).

II. Líquidos.

En cuanto a los productos líquidos se pueden enumerar los siguientes:

- Ácido clorhídrico, 35 % (Panreac).
- Ácido nítrico, 35 % (Panreac).
- Ácido sulfúrico, 96 % (Panreac).
- Formaldehído, en disolución al 37 % de agua y 10-15 % de metanol (Sigma-Aldrich).

III. Sólidos.

i. Reactivos.

- Hidróxido potásico en escamas (Panreac)
- Hidróxido sódico (Sigma-Aldrich).

- Carbonato sódico (Sigma-Aldrich).
- Carbonato potásico (Sigma-Aldrich).
- Resorcinol, $\geq 99.0\%$ (Fluka).

ii. Sólidos adsorbentes.

- Carbón activado granular F-400 (Calgon).
- Nanofibras de carbón (Grupo Ingeniería Antolín), sintetizadas por CVD a 1100 °C, usando como catalizador ferroceno. Pureza $> 90\%$.
- Nanotubos de carbón (Sun Nanotech Co. Ltd), preparados por CVD.
- Sepiolita (TOLSA S.A.).
- Pansil (TOLSA S.A.).
- Chitosán de alto peso molecular (Sigma-Aldrich).
- Bentonita (TOLSA S.A.)
- Tierra de Fuller (Sigma-Aldrich).
- Caolinita (Fluka).
- Hidrotalcita (Sigma-Aldrich).
- Syntal HSA 696 (Süd-Chemie).
- Syntal LSA 911 (Süd-Chemie).
- Aerogel (Marketech Int.)

iii. Colorantes (adsorbatos).

Los colorantes elegidos son los compuestos modelo empleados como adsorbatos para llevar a cabo los ensayos de adsorción descritos en los siguientes capítulos por lo que se detallan las características de los mismos en este epígrafe.

- *Methylene Blue* (Alfa Aesar): MB.

- *Orange II* (Sigma-Aldrich): OII.

Las propiedades físicas de los colorantes empleados se muestran a continuación:

Tabla 3-1. Propiedades físicas de los colorantes en estudio.

Colorante	Carácter iónico	Nombre C.I.	Peso molecular (g·mol ⁻¹)	Fórmula molecular
Methylene blue (MB)	Catiónico	Basic blue 9	319.2	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
Orange II (OII)	Aniónico	Acid Orange 7	350.3	C ₁₆ H ₁₁ N ₂ NaO ₄ S

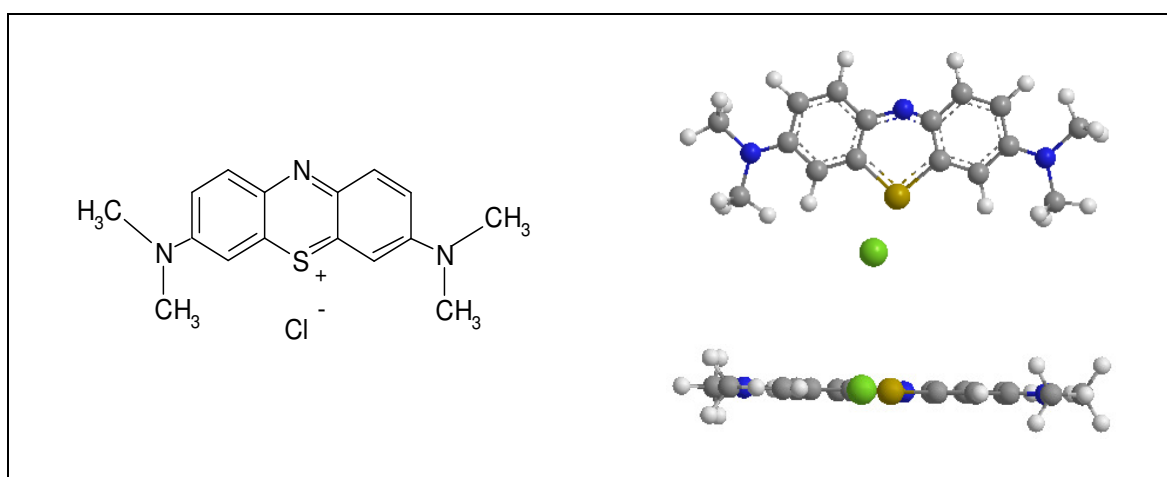


Figura 3-1. Estructura del MB (● Nitrógeno; ● Hidrógeno; ● Carbono; ● Cloro; ● Azufre).

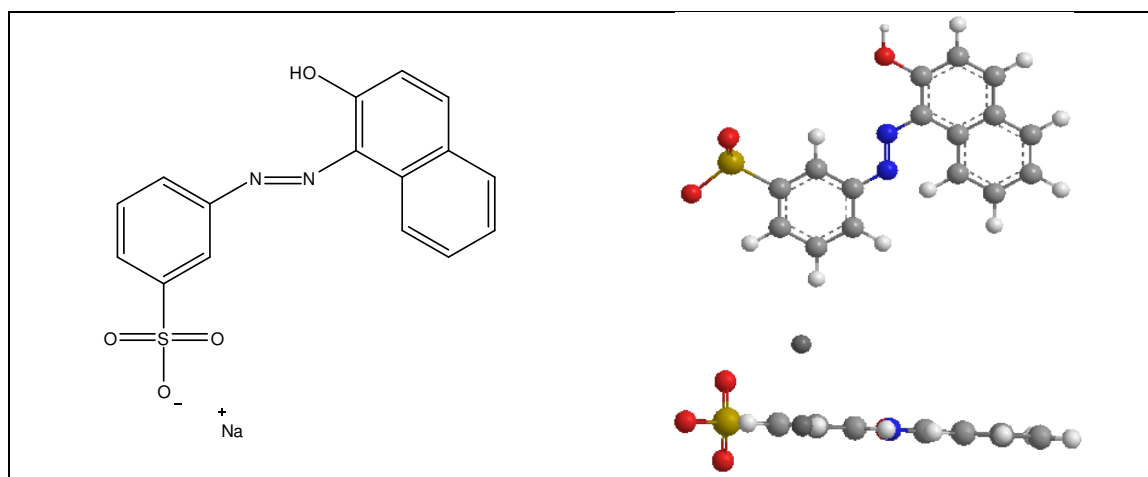


Figura 3-2. Estructura del OII (● Nitrógeno; ● Hidrógeno; ● Carbono; ● Oxígeno; ● Sodio; ● Azufre).

Las dimensiones de las moléculas de colorante son las que se presentan en la Tabla 3-2. Las dimensiones de los adsorbibles son críticas ya que condicionarán la accesibilidad de las mismas al interior de los poros de los adsorbentes.

Tabla 3-2. Dimensiones moleculares de los colorantes en estudio referenciadas en bibliografía.

Dimensión	MB [1]	OII [2]
Ancho (Å)	7.3	7.3
Largo (Å)	17.0	13.6
Alto (Å)	3.25	2.6
Volumen molecular (Å ³ ·molécula ⁻¹)	241.9 [3]	232.0

Como se puede inferir tanto de las Figuras 3-1 y 3-2, y de la Tabla 3-2 se trata de dos moléculas prácticamente planas, con dos dimensiones predominantes (tal y como se han descrito en la Tabla 3-2), el largo y el ancho.

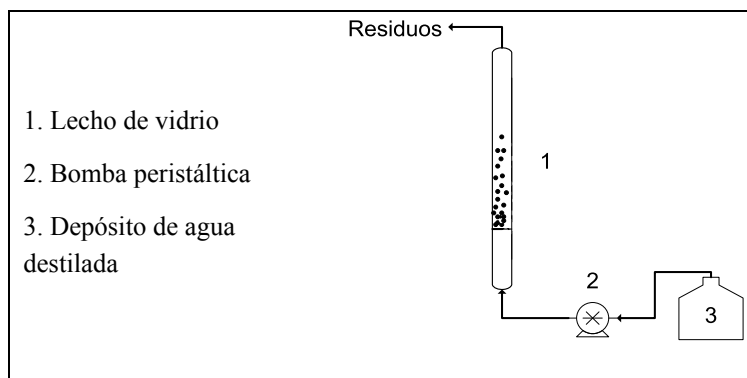
2. Instalaciones y equipos. Procedimiento experimental.

I. Preparación y caracterización de los adsorbentes.

i. Lavado del carbón.

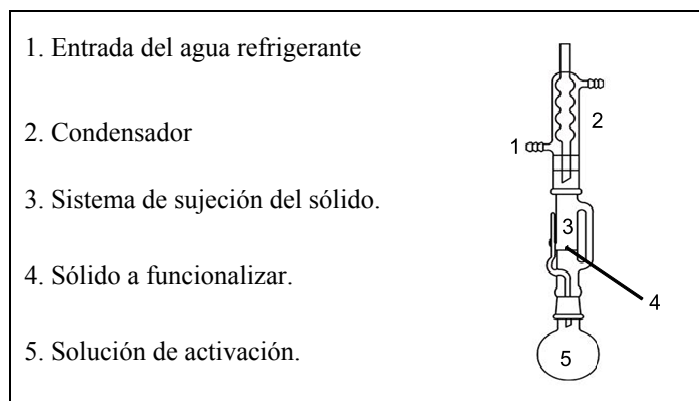
Con el fin de eliminar los finos y posibles impurezas que enturbiarían la disolución en la que el carbón se utiliza como adsorbente, se lavó el mismo empleando un lecho fluidizado dispuesto verticalmente con agua destilada. Se introdujo agua por la parte inferior, con un caudal suficiente como para fluidizar el carbón. De esta manera, el agua arrastra los finos. Se mantiene el sistema en operación hasta que el efluente por la parte superior es claro.

Se llevó a cabo en una columna de vidrio de 5 cm de diámetro y 1 m de longitud que dispone de una placa porosa que se emplea para soportar el carbón. Para el lavado se utiliza agua destilada contenida en el depósito 3 a través de una bomba peristáltica monocal (Dinko D-25V) para fluidizar el lecho de carbón, como se muestra en la Figura 3-3:

**Figura 3-3. Instalación para el lavado de carbón activado.****ii. Funcionalización en fase líquida.**

Con el objetivo de aumentar la capacidad adsorbente de los sólidos se sometieron a éstos a tratamientos de funcionalización. Estos tratamientos pueden llevarse a cabo en fase líquida, empleando la instalación esquematizada en la Figura 3-4.

La instalación consta de un soxhlet dotado de un condensador que permite recircular la solución de activación. Para economizar la refrigeración se emplea una bomba que impulsa el agua por el sistema de refrigeración, la cual se recircula a un baño enfriado con hielo. Siempre es necesario colocar unas piezas de plato poroso con el fin de provocar una ebullición controlada.

**Figura 3-4. Instalación de funcionalización.****iii. Síntesis de xerogeles.**

Para la síntesis y preparación de los xerogeles de carbón se siguió el procedimiento original de Pekala [4] con algunas modificaciones. En primer lugar se pesó el resorcinol y se disolvió en agua con ayuda de un agitador magnético, hasta conseguir líquido claro.

A continuación se ajustó el pH de manera aproximada empleando generalmente NaOH, 5 ó 2 M. Se añadió el formaldehído y se ajustó exactamente el pH otra vez con disolución de catalizador 0.5 M. Se extrajo el agitador magnético y se cerró estancamente el bote donde se encuentra la solución. Se colocó a 85 °C en una estufa sin agitación durante 72 horas. Terminado el proceso de gelificación y curado, se troceó el sólido y se volvió a colocar, sin tapar, en la estufa manteniendo el programa de temperaturas que se muestra en la Figura 3-5. A continuación, se carbonizó la muestra en atmósfera inerte de nitrógeno, manteniendo un caudal del mismo de 100 mlN·min⁻¹ y los tramos de calefacción presentados en la Figura 3-6, siendo la velocidad de calentamiento entre etapas de 2 °C·min⁻¹:

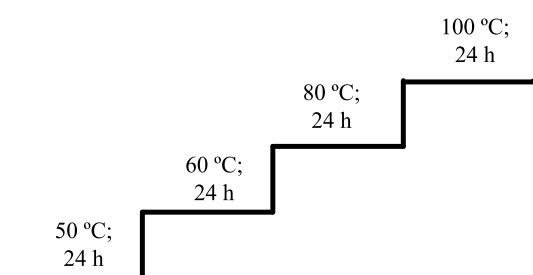


Figura 3-5. Esquema de temperaturas para el secado de los xerogeles de R-F.

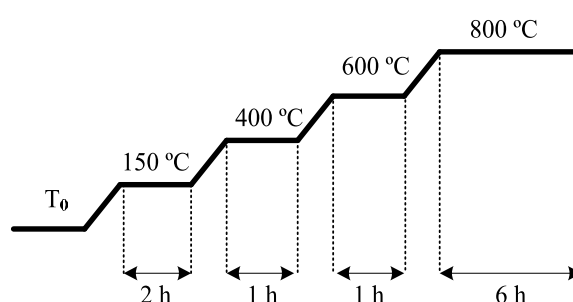


Figura 3-6. Esquema de temperaturas para la carbonización de los xerogeles de R-F.

Para la carbonización y funcionalización en fase gas de los xerogeles se ha empleado un reactor de cuarzo, de 7 cm de diámetro y 1 m de longitud, dotado de una placa porosa que soporta el sólido a tratar.

La alimentación controlada de los gases contenidos en recipientes a presión se llevó a cabo mediante controladores máscicos de la compañía Bronkhorst Hi-Tech cuyos caudales máximos de operación son 100 mlN·min⁻¹ para aire y 500 mlN·min⁻¹ para N₂.

Para la calefacción del reactor se dispuso de un horno de 2000 W, cuya temperatura máxima de operación es 1000 °C, dispuesto verticalmente y fabricado por J.H. Hornos y dotado de un controlador de temperatura.

El esquema de la instalación experimental empleada para la carbonización y la funcionalización en fase gas de los xerogeles se muestra en la Figura 3-7:

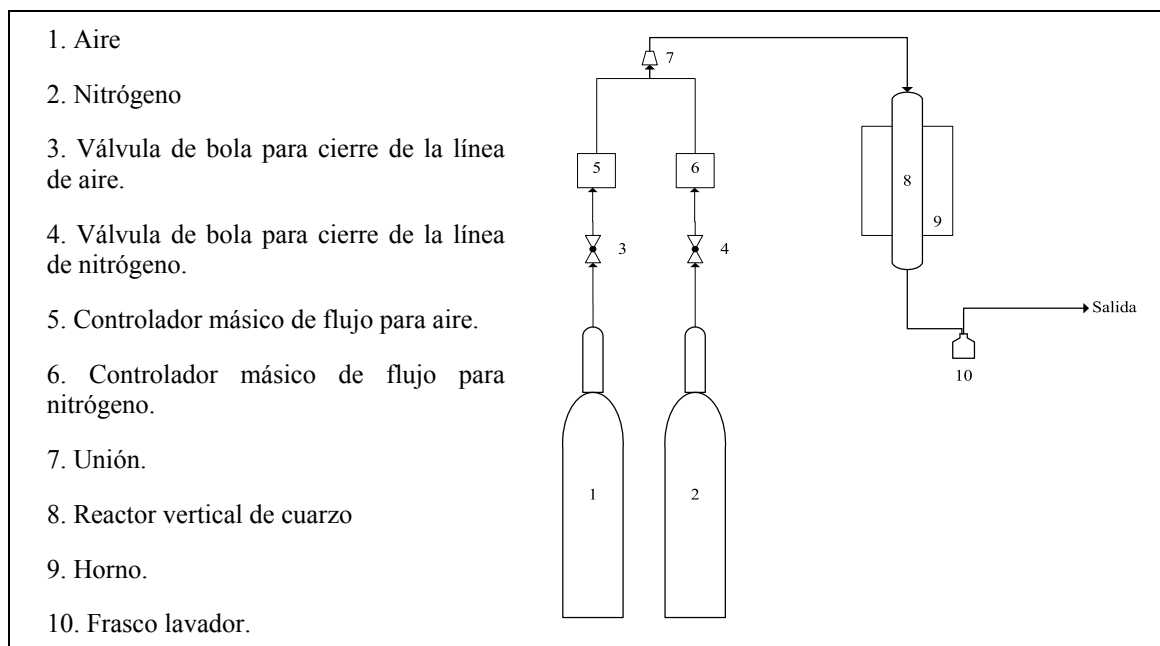


Figura 3-7. Instalación para el tratamiento de los xerogeles de carbón.

iv. Caracterización de sólidos.

a. Porosimetría de adsorción de nitrógeno a 77 K.

Con el fin de determinar la estructura porosa de los sólidos se emplearon dos técnicas de caracterización: porosimetría de nitrógeno a 77 K y de intrusión de mercurio.

La porosimetría de adsorción de N_2 a 77 K permite calcular la superficie específica del sólido, así como el volumen y la distribución de tamaño de poro. Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K se desarrollan variando la presión relativa (P/P_0) del gas a una temperatura constante y registrando el volumen de gas adsorbido en la superficie del sólido.

Los análisis de porosimetría de N_2 se llevaron a cabo en un equipo modelo Micrometrics ASAP 2010.

En primer lugar es necesario desgasificar la muestra. Se pesó en el tubo de análisis y se colocó en el puerto de desgasificación, eligiendo el programa de tiempo-temperatura en función de las características de la muestra (tipo de poros esperados, termoestabilidad...). Una vez desgasificada, se procedió a su análisis, para lo cual es necesario elegir el método adecuado en función de la estructura porosa del material y el tipo de información que se desea obtener. Una vez elegidos los parámetros del método

de análisis, se trasladó el tubo con la muestra al puerto de análisis y se comenzó el mismo.

Los datos que proporciona el equipo son la cantidad de N_2 adsorbida en función de la presión relativa. Por tanto, es necesario analizar dichos datos, para lo cual se dispone de diferentes ecuaciones y modelos.

El método BET [5] permite calcular la superficie específica de un material asumiendo que la adsorción del N_2 en fase líquida se produce en forma de monocapa. Generalmente se aplica en un intervalo de presiones relativas que varía desde 0.05 hasta 0.35, aunque depende mucho del adsorbente [6]. Los mismos autores de la ecuación reconocen que el modelo BET no se puede aplicar por debajo de $P/P_0 < 0.05$ debido a la existencia de heterogeneidades superficiales, ni por encima de 0.35, ya que aparecen los fenómenos de condensación capilar. La aplicación del modelo BET en un intervalo de presiones inadecuados puede conducir a valores negativos de la ordenada en el origen.

Para el estudio específico de los microporos, se recurre al método *t-plot*. [7].

La distribución de tamaños de poro se estudió en función de la forma de la isoterma de adsorción de N_2 . Si la muestra presenta mesoporos cilíndricos, se aplica el método de BJH (Barrett-Joyner-Halenda) [8]. Para otros tipos de estructuras se empleó el método de la Teoría de la Densidad Funcional (DFT: *Density Functional Theory*).

b. Porosimetría de intrusión de mercurio.

El mercurio sometido a alta presión penetra en el sistema poroso del sólido. Esta técnica de intrusión-extrusión permite el cálculo de volúmenes de mesoporo ancho y macroporo, así como la distribución de tamaños de poros.

El equipo utilizado fue un porosímetro modelo Thermo Finnigan Pascal que alcanza presiones de hasta 440 MPa, lo que permite obtener datos de la densidad y porosidad de los materiales utilizados.

c. Microscopía SEM.

Cuando un haz de electrones incide sobre la superficie de un sólido, tienen lugar varios fenómenos: dispersión de una parte de la radiación incidente, emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc. La microscopía electrónica de barrido consiste, principalmente, en enviar un haz de electrones sobre la muestra y registrar el resultado de esta interacción empleando el detector apropiado. El haz se desplaza sobre la muestra realizando un barrido en las direcciones X e Y de tal modo que la posición en la que se encuentra el haz en cada momento coincide con la aparición de brillo,

proporcionalmente a la señal emitida, en un determinado punto de una pantalla [9]. Los electrones secundarios producen una imagen de apariencia tridimensional, mientras que los retrodispersados revelan las diferencias en la composición química de la muestra.

Para poder llevar a cabo los análisis de microscopía SEM resulta necesario inmovilizar las muestras sobre cinta de grafito en soportes de latón. Si la muestra es conductora (por ejemplo los materiales carbonosos), se puede analizar directamente una vez desecadas. En cambio, si las muestras no son conductoras se deben someter a un baño de oro en una metalizadora Balzers SCD004 durante 4 min bajo una corriente de 25 mA, produciéndose una capa de oro de 7-8 nm de espesor sobre la muestra, lo que permite estudiar la morfología de los sólidos.

Estos análisis se llevaron a cabo con un equipo modelo JEOL 6400F dotado de un cátodo termoiónico con filamento de tungsteno con un potencial acelerador de 35 kV.

d. Análisis termogravimétrico.

La Termogravimetría (TG) está basada en la medida de la variación de masa de una muestra cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Cuando un material es calentado o enfriado, su estructura y su composición química sufren cambios: fusión, solidificación, cristalización, oxidación, descomposición, transición, expansión, sinterización, etc... Estas transformaciones se pueden medir, estudiar y analizar midiendo la variación de distintas propiedades de la materia en función de la temperatura.

Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo en condiciones inertes (caudal de helio de 30 ml·min⁻¹) y con una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹ hasta 900 °C. Dichos análisis se realizaron en una termobalanza Seiko Exstar 6000 TGA/DTA 6200.

e. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

La espectrometría infrarroja se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y, posiblemente, el acoplamiento vibracional [10]. Esto permite identificar grupos funcionales de la superficie del sólido.

Los sólidos que se analizan mediante FTIR deben prensarse en forma de pastilla de 100 mg de KBr con el material. En las arcillas, las pastillas se realizaban con 98 mg de KBr y 2 mg de material. Sin embargo, en los materiales carbonosos estas proporciones

podían variar, disminuyendo considerablemente la cantidad de material con respecto a KBr para que las pastillas resultaran transparentes.

Se empleó un equipo modelo Nicolet Nexus 670 con una resolución de 4 cm^{-1} entre 400 y 4000 cm^{-1} .

f. Punto isoelectrico de los materiales carbonosos.

El punto isoelectrico, que en disolución acuosa coincide con el punto de carga cero del material (pH_{pzc}), se define como el pH al cual las cargas positivas y negativas de la superficie del material se igualan, resultando una carga neta total nula. Para determinarlo se hicieron una serie de experimentos colocando en diferentes matraces 50 ml de una disolución en agua Milli-Q de NaCl 0.01 M, con el pH ajustado con disoluciones 0.01 M de HCl y NaOH; en cada uno de los matraces se añadieron 0.15 g de sólido y se esperó 48 h. El punto de carga zero coincidirá con el de aquel matraz cuyo pH inicial coincida con el pH final. Asimismo se hicieron experimentos en blanco (sin sólido) [16].

g. Difracción de rayos X (DRX).

Los rayos X son radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda. Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de éste se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar a la difracción de los rayos X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad [11]. La aplicación fundamental de la difracción de rayos X es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina [12].

El equipo empleado fue un difractómetro de polvo Phillips X'PERT MPD del CAI de difracción de rayos X de la Universidad Complutense de Madrid, con lámpara de radiación de CuK_α provisto de un contador de centello y cristal analizador de NaF.

h. Fluorescencia de rayos X (FRX).

La fluorescencia de rayos X es una técnica espectroscópica que utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X.

La radiación X incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes. El exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones, radiación X fluorescente o secundaria, con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados, y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra [13]. La FRX tiene como objetivo principal el análisis químico elemental, tanto cualitativo como cuantitativo, de los elementos comprendidos entre el flúor (F) y el uranio (U).

Las medidas se realizaron en un equipo modelo BRUKER S4 EXPLORER de la Universidad Complutense de Madrid con un tubo de rayos-X de rodio.

II. Experimentos de adsorción.

Se han llevado a cabo experimentos empleado dos configuraciones diferentes en función del volumen de disolución de colorante. Las disoluciones de colorante se prepararon pesando la masa correspondiente del mismo y disolviéndola en agua MilliQ.

A. Volumen de trabajo: 250 ml.

Se colocaron 250 ml de la disolución en el bote de vidrio. Se preparó el carbón que llevaba como mínimo 48 h en la estufa a 110 °C para que se secara. Se pesó la masa de carbón deseada (W) y se colocó en un vaso de precipitados con agua en ebullición durante 20 minutos con el fin de retirar el aire que hubiera quedado ocluido en los poros y que dificultaría la adsorción. Se colocó la cesta en el soporte del bote y se tapó el mismo.

La toma de muestra se realizó con una micropipeta y en cada una de ellas se tomó un volumen de 1.5 ml. A continuación se llevó a cabo una dilución si era necesaria para medir la muestra.

La instalación que se empleó para el estudio de la adsorción en esta configuración, esquematizada en la Figura 3-8, es una instalación de tanques agitados que consta de las siguientes partes:

- Placa agitadora magnética de 9 posiciones (P. Selecta Multimatic-9S).
- Baño de metacrilato con aceite de silicona o agua dependiendo de la temperatura de trabajo.
- Termostato de inmersión (P. Selecta Tectro 200).

- Botes de vidrio de 250 ml.
- Cesta metálica para sostener el carbón.
- Termómetro.

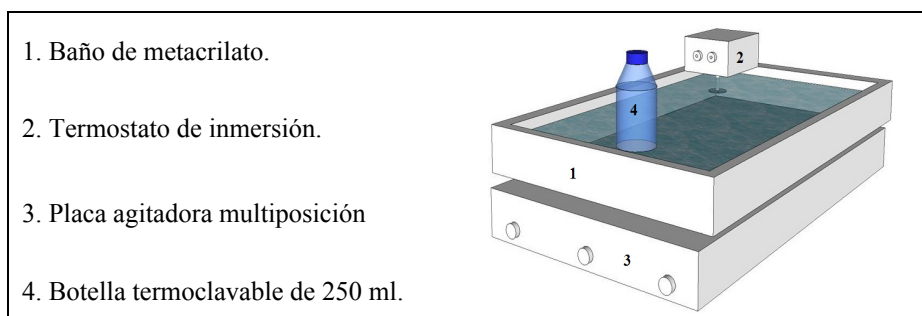


Figura 3-8. Instalación para los experimentos de adsorción con adsorbente granulares.

B. Volumen de trabajo: 25 ml.

Para los experimentos con adsorbentes en polvo o aquellos que sufrían rotura por el efecto del agitador magnético se dispuso otra instalación para adsorción en contenedores de Deltalab de plástico de 25 ml y un bloque de agitación orbital termostatzado con 16 posiciones de LabMate.



Figura 3-9. Bloque de agitación orbital con control de temperatura.

En cada vial se pesó la masa deseada de adsorbente y se añadieron 25 ml de disolución. Se colocó el vial convenientemente cerrado en el baño de agitación orbital y se seleccionó la temperatura y la velocidad de agitación deseadas. Una vez transcurrido el tiempo de operación, se paró la agitación y, o bien se centrifugó la muestra o bien se esperó a que sedimentara el sólido, y se analizó la muestra líquida sobrenadante.

El punto fundamental en la caracterización de muestras líquidas es la medida de la concentración de los colorantes en las mismas. Para ello se emplearon dos espectrofotómetros ultravioleta-visible: Shimadzu UV-2401 PC y Perkin Elmer Lambda 35 UV/Vis Spectrometer. La medida de la concentración por espectrofotometría se realizó en cubetas de vidrio (transparentes a la luz visible) en todos los casos en los que se emplearon aguas modelos (matriz: Milli-Q).

La concentración del colorante MB se midió a una longitud de onda de 631 nm, que no corresponde a la longitud de onda a la cual se obtiene el máximo de absorbancia. Se eligió esta λ ya que es en la cual la relación concentración-absorbancia es lineal en un intervalo más amplio de concentraciones. En cambio, la concentración de OII, se midió a la longitud de onda donde la absorbancia es máxima: 485 nm.

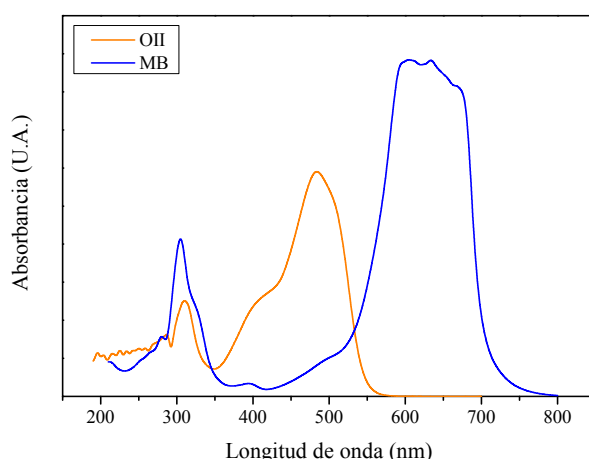


Figura 3-10. Espectro de absorción de los colorantes empleados.

3. Bibliografía.

1. Li, Z., y col., *Mechanism of methylene blue removal from water by swelling clays*. Chemical Engineering Journal. **In Press, Corrected Proof**.
2. Hung-Lung, C., y col., *Dye adsorption on biosolid adsorbents and commercially activated carbon*. Dyes and Pigments, 2007. **75**(1): p. 52-59.
3. Simoncic, P. and T. Armbruster, *Cationic methylene blue incorporated into zeolite mordenite-Na: a single crystal X-ray study*. Microporous and Mesoporous Materials, 2005. **81**(1-3): p. 87-95.
4. Pekala, R.W., *Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde*. Journal of Materials Science, 1989. **24**(9): p. 3221-3227.

5. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society, 1938. **60**(2): p. 309-319.
6. Martín Martínez, J.M., *Adsorción física de gases y vapores por carbones*. 1990, Alicante: Universidad de Alicante. Secretariado de Publicaciones
7. Lippens, B.C., B.G. Linsen, and J.H.d. Boer, *Studies on pore systems in catalysts I. The adsorption of nitrogen; apparatus and calculation*. Journal of Catalysis, 1964. **3**(1): p. 32-37.
8. Barrett, E.P., L.G. Joyner, and P.P. Halenda, *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms*. Journal of the American Chemical Society, 1951. **73**(1): p. 373-380.
9. http://www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis_instrumental/microscopia/sem.html. [acceso 2011 25/Octubre].
10. http://www.espectrometria.com/espectrometra_infrarroja. [acceso 2011 24/Octubre].
11. <http://www.scai.uma.es/servicios/aqcm/drx/drx.html>. [acceso 2011 24/Octubre].
12. http://www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis_instrumental/rayosx/drx.html [acceso 2011 24/Octubre].
13. http://www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis_instrumental/rayosx/frx.html. [acceso 2011 24/Octubre].

4. Carbón activado.

Palabras clave: carbón activado, carbón activo, colorantes, adsorbente microporoso.

INTRODUCCIÓN

El carbón activado es un sólido poroso, con alta superficie específica y una superficie química muy heterogénea. Se trata de un material muy utilizado como adsorbente

CARBÓN ACTIVADO

CARACTERIZACIÓN DEL ADSORBENTE

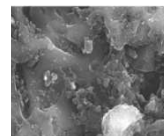
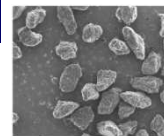
Adsorbente	S_{BET} (m^2/g)	S_{EXT} (m^2/g)	$V_{\text{microporos}}$ (cm^3/g)
Carbón activado granular F-400 (Calgon, Francia).	998	384	0.26

- Los resultados de FRX señalan la existencia de titanio, calcio, potasio, hierro, silicio, fósforo, oxígeno e hidrógeno.

-El punto isoeléctrico determinado es de 7.6, poniendo de manifiesto que el adsorbente es ligeramente básico.

- Los análisis de FTIR muestran una química superficial compleja.

- El análisis termogravimétrico revela un sólido térmicamente estable hasta 475 °C y con un bajo contenido en humedad.



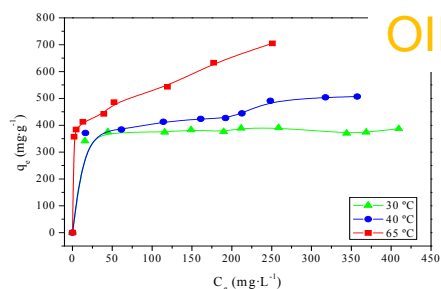
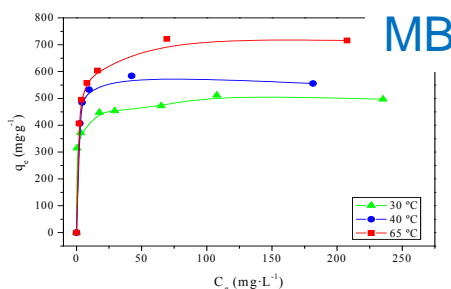
RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Influencia del pH del medio

Se estudia la influencia del pH de la disolución, encontrándose que el pH que maximiza la capacidad de adsorción del carbón activado de MB es 7 y de OII es 3.

Influencia de la temperatura sobre la capacidad de adsorción.

Se obtienen experimentalmente las isothermas de adsorción de MB y OII en carbón activado a 30, 40 y 65 °C.



Las isothermas se pueden modelar adecuadamente a través de las ecuaciones de Toth y Redlich-Peterson.

Ambos sistemas son endotérmicos y espontáneos.

Influencia de la temperatura sobre la capacidad de adsorción.

La difusión intrapartícula es la mayor contribución a las limitaciones de transferencia de materia, siendo el tamaño de partícula la variables que más influye sobre la velocidad global de adsorción.

El modelo de pseudo-segundo orden ajusta adecuadamente los datos cinéticos experimentales.

CONCLUSIONES.

El carbón activado es un sólido capaz de adsorber tanto MB como OII.

Presenta capacidades de adsorción altas pero cinéticas muy lentas.

El contenido del presente capítulo ha sido presentado en **11th Mediterranean Congress of Chemical Engineering** (Barcelona, 2008) bajo el título *Screening of adsorbents for removal of methylene blue* (Póster) y ha dado lugar a la publicación científica *Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: Equilibrium and kinetics*. **Journal of Hazardous Materials** 172. Pág. 1311 - 1320 (08/2009).

1. Introducción.

El carbón activado o activo es, en general, un material compuesto principalmente por carbono, hidrógeno y oxígeno, que puede contener otros elementos dependiendo de la materia prima de partida. Presenta una estructura microcristalina laminar debido a las capas paralelas de átomos de carbono ordenados en hexágonos regulares, que recuerda a la del grafito. Sin embargo, estas regiones cristalinas son mucho menores que las que se pueden encontrar en el grafito y están orientadas al azar. De esta manera se crean huecos que darán lugar a una elevada porosidad del material, presentando superficies específicas muy elevadas (superiores a $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) [1].

La adsorción de colorantes sobre carbón activado como método de eliminación de colorantes presentes en efluentes líquidos se presenta como una alternativa muy atractiva frente a otras opciones menos económicas, tales como oxidaciones químicas o adsorción sobre otros materiales [2]. Durante la adsorción, las interacciones carbón - adsorbato pueden ser electrostáticas o no electrostáticas. Cuando el adsorbato es un electrolito que se disocia en disolución acuosa, aparecen las interacciones electrostáticas; la naturaleza de éstas, que pueden ser atractivas o repulsivas, depende de (1) la densidad de carga de la superficie carbonosa; (2) las características químicas del adsorbato; y (3) la fuerza iónica de la disolución. Las interacciones no electrostáticas son siempre de atracción y pueden incluir las fuerzas de Van der Waals, las interacciones hidrofóbicas y los puentes de hidrógeno [3]. Las propiedades del adsorbato que más influyen en el proceso de adsorción sobre carbón activado son [4]:

1. Tamaño molecular: determina la accesibilidad del adsorbato en los poros del carbón.
2. Solubilidad. Controla la intensidad de las interacciones hidrofóbicas entre la superficie del carbón y el adsorbato.
3. La constante de disociación (pKa). Si el adsorbato es un electrolito, determinará el grado de disociación de éste.
4. La naturaleza de los sustituyentes en el caso de los compuestos aromáticos. Los grupos sustituyentes tendrán la capacidad de atrapar o liberar electrones.

Los carbones activados disponibles en el mercado generalmente derivan de materiales naturales tales como madera, cáscara de coco, lignito o carbón. Sin embargo, casi cualquier material rico en carbono es susceptible de ser precursor de carbón activado aplicable como adsorbente. En la Tabla 4-1 se presentan resultados del empleo de carbón activado como adsorbente de colorantes, diferenciando entre aquéllos que han sido sintetizados a partir de residuos y los comerciales de diferentes marcas y diferentes configuraciones (PAC: carbón activado en polvo; GAC: carbón activado granular). Se puede observar cómo los carbones comerciales presentan en general mayores

capacidades de adsorción, lo que se puede asociar de manera genérica a una mayor superficie específica.

Tabla 4-1. Referencias bibliográficas sobre trabajos de adsorción de colorantes sobre carbón activado.

	Precursor / Nombre comercial	Colorante	Superficie específica (m ² ·g ⁻¹)	q _m (mg·g ⁻¹)	Referencia
Carbones activados sintetizados a partir de residuos	Semilla de aceituna	MB	1339	190	[5]
			3049	262	
	Cáscara de arroz	<i>Malachite Green</i>	365	77	[6]
		<i>Acid Yellow</i>		50	[7]
		<i>Acid Blue</i>		45	[8]
	PET	MB	1030	319	[9]
	Neumáticos	MB	472	150	[10]
		<i>Brilliant Red</i>		260	
	Lodos residuales	MB	900	20	[11]
		<i>Saphranine</i>		25	
	Residuos de palmera	<i>Rhodamine-B</i>	725	16	[12]
Carbones activados comerciales	GAC Filtrasorb 400 (Chemviron Carbon UK)	<i>Acid Blue 40</i>	1200-1050	58	[13]
		<i>Acid Yellow 17</i>	1100	133	
	Filtrasorb F 400	<i>Acid Blue 80</i>	1200-1050	112	[14]
		<i>Acid Red 114</i>	1200-1050	104	
		<i>Acid Yellow 117</i>	1200-1050	156	
	PAC Chemviron GW	<i>Acid Brown 283</i>	1026	22	[15]
	PAC Chemviron GW	<i>Basic Red 46</i>	1026	106	

2. Materiales y procedimiento experimental.

I. Materiales.

El carbón activado granular empleado en este trabajo es un carbón F-400 procedente de la empresa Calgon (Francia). Antes de su uso, se tamizó en varias fracciones, empleando tamices de diferentes luces (1.19, 1.00, 0.883, 0.589 y 0.500 mm). Se lavó en un lecho fluidizado con agua, se secó en estufa a 105 °C, y en el momento de comenzar los experimentos de adsorción, se pesó y se introdujo en agua Milli-Q en ebullición con el objetivo de eliminar el aire ocluido en los poros.

Los colorantes empleados en los experimentos de adsorción son MB y OII.

II. Procedimiento experimental.

i. Caracterización del adsorbente.

El carbón activado empleado en este estudio fue ampliamente caracterizado, tanto en lo relativo a su química superficial (espectro en el infrarrojo con transformada de Fourier) como a su estructura porosa (porosimetría de nitrógeno a 77 K y de intrusión de mercurio). Asimismo se analizó su estabilidad térmica mediante análisis termogravimétricos en atmósfera inerte. Además se llevaron a cabo valoraciones con el fin de determinar el punto isoelectrico del carbón. La morfología de las partículas se estudió mediante microscopía electrónica de barrido.

ii. Experimentos de adsorción.

Los experimentos de adsorción en un volumen de 250 ml se llevaron a cabo tal y como han sido descritos en el capítulo de *Materiales y Procedimientos*.

En primer lugar se determinó el pH óptimo de adsorción, realizando ensayos de adsorción en función del tiempo de contacto para distintos valores de pH de las disoluciones iniciales (Tabla 4-2). El pH de las disoluciones fue ajustado entre 3 y 9 con disoluciones diluidas de NaOH y HCl.

Tabla 4-2. Valores de las variables de operación durante el estudio de la influencia del pH sobre la capacidad de adsorción de MB y OII sobre C.A.

Variable	MB	OII
T (°C)	30	30
W (g)	0.2	0.1
C ₀ (mg·L ⁻¹)	500	300

Una vez seleccionado el pH al cual la capacidad de adsorción se hace máxima se llevaron a cabo experimentos manteniendo constante el pH y la concentración inicial, y variando la masa de adsorbente. Asimismo se estudió el efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción y sobre la velocidad del proceso, modificando la temperatura de operación.

Tabla 4-3. Valores de las variables de operación durante el estudio de las isotermas y de la cinética de la adsorción de MB y OII sobre C.A.

Variable	MB	OII
T (°C)	30 – 40 - 65	
pH	7	3
C ₀ (mg·L ⁻¹)	500	500

3. Resultados experimentales y discusión.

I. Caracterización del adsorbente.

i. Morfología.

En la Figura 4-1 (a) se pueden observar las partículas individuales ligeramente alargadas y aplanadas de una fracción tamizada de carbón. En la Figura 4-1 (b) se observan las irregularidades de la superficie, que dan lugar a los poros más grandes.

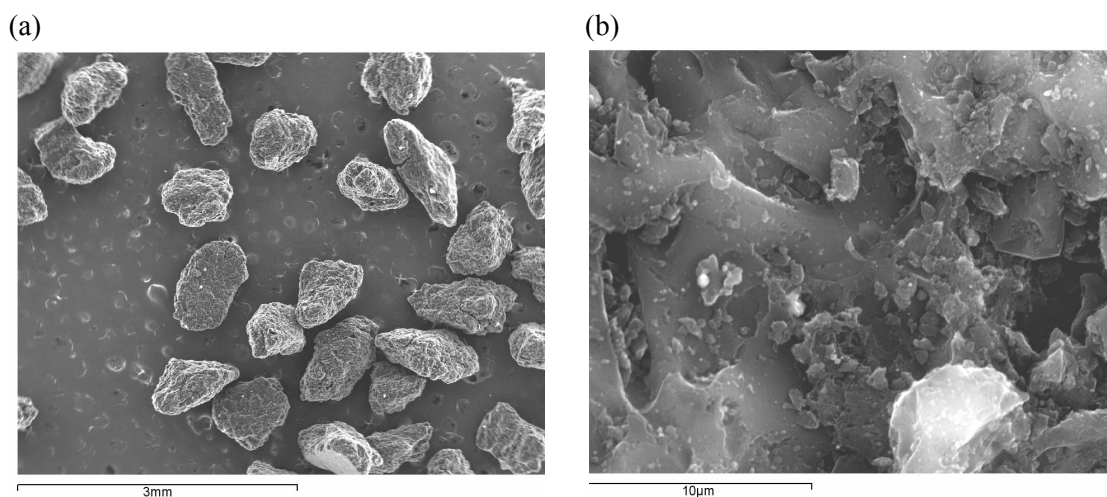


Figura 4-1. Imagen de microscopía SEM del carbón F-400.

ii. Porosidad.

Los resultados de las porosimetrías, tanto de nitrógeno como de intrusión de mercurio, mostraron que se trata de un material poroso, con una alta superficie interna. En la Figura 4-2 se puede observar la isoterma de adsorción de nitrógeno sobre carbón activado. La forma de la isoterma es la habitual en los procesos en los que se produce el llenado de los microporos.

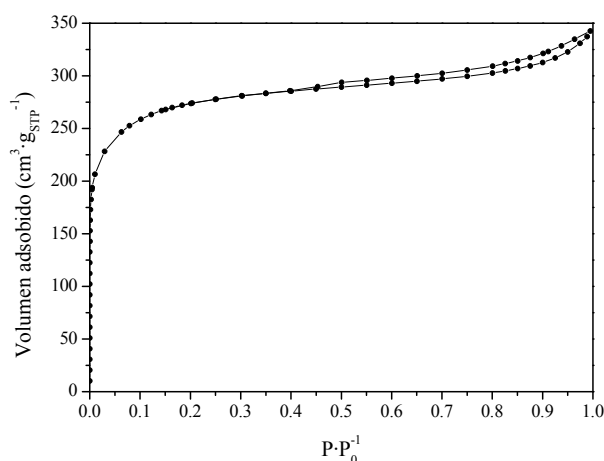


Figura 4-2. Isotherma de adsorción de N₂ a 77 K sobre carbón activado.

El tipo de histéresis (tipo H4 según la clasificación admitida por la IUPAC [1]) parece indicar poros estrechos en forma de hendidura. La forma del tramo final de la isoterma indica la presencia de macroporos, aunque éstos no pueden ser convenientemente cuantificados por adsorción de nitrógeno.

La superficie específica calculada a partir de la ecuación BET permite la comparación entre materiales similares a pesar de que ésta no es adecuada para sólidos microporosos. En este caso los valores del parámetro C resultan muy elevados, como muestra la Tabla 4-4. Asimismo se presentan, los valores de superficie externa y volumen de microporos, resultados del método *t-plot*. En este caso, es más adecuado indicar el volumen que la superficie de los microporos, ya que es un parámetro más útil en el caso de los procesos de adsorción: debido a que en los microporos se produce una exaltación del potencial de adsorción a causa de la proximidad de las paredes en los mismos, aun a bajas presiones relativas, el llenado de estos poros se produce por el adsorbato como líquido.

Tabla 4-4. Propiedades texturales del carbón activado.

S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	C	r^2	S_{ext} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{microporos}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	r^2
998	51121	0.9996	28	0.2798	0.9800

Como se puede observar en la Tabla 4-4, el carbón activado del presente estudio tiene un alto volumen de microporos y una baja superficie externa, comparada con la superficie total, entendiendo por superficie externa la debida a la externa de la partícula sumada a la correspondiente a los macro y a los mesoporos.

Para determinar la distribución de tamaño de poros se recurre al método DFT (*Density Functional Theory*), ampliamente empleado en el caso de carbones activados [16-18].

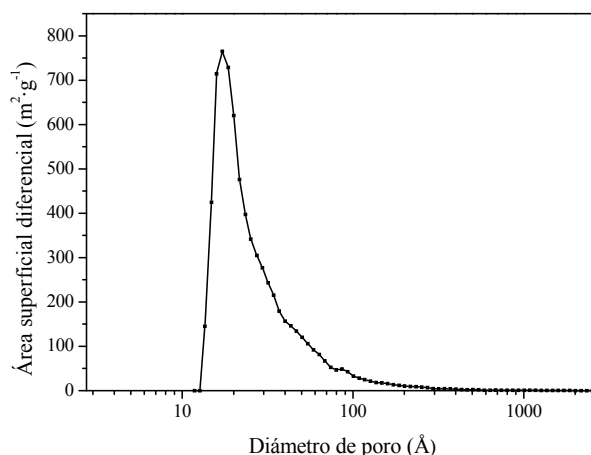


Figura 4-3. Distribución de tamaño de poros del C.A. en estudio.

La Figura 4-3 muestra como el carbón es un material eminentemente microporoso con una distribución de tamaño de poro en función del área centrada en 1.7 nm.

La porosimetría de mercurio condujo a un radio medio de poro de 2.1 nm, una porosidad total de 37.18 %, una densidad aparente de $1.26 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ y una densidad de partícula de $0.79 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

iii. Química superficial. Composición.

Los resultados del FRX evidenciaron la presencia de **titanio, calcio, potasio, hierro, silicio** y **fósforo**, además de **oxígeno** e **hidrógeno**.

El punto isoeléctrico determinado es de 7.6, poniendo de manifiesto que el adsorbente es ligeramente básico.

En la Figura 4-4 se muestran el espectro infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) del carbón.

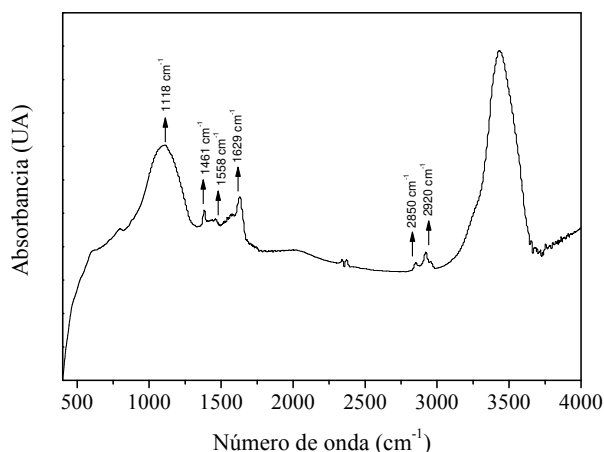


Figura 4-4. FTIR del carbón activado.

Tabla 4-5. Picos característicos en el FTIR del carbón activado [19].

Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional
2920	CH ₃
2850	CH ₂
1629	C=C
1558	C=O
1461	CO, CONH
1118	COH

Se puede ver un pico muy intenso a 3400 cm⁻¹ que corresponde a grupos hidroxilos y agua quimisorbida [20]. Los picos a 2850-2920 cm⁻¹ corresponden a grupos alifáticos [21]. El pico que aparece a 1629 cm⁻¹ puede corresponder o bien a la vibración del doble enlace de carbonos aromáticos [21], bien a quinonas [22] o a distorsiones en los enlaces C=C [23]. El pico a 1558 cm⁻¹ corresponde a las distorsiones en los enlaces C=O, mientras que el que aparece a 1461 cm⁻¹ está ligado al alargamiento C–O en los grupos carboxílicos. La interpretación del pico que aparece a 1118 cm⁻¹ es también compleja y puede deberse a distorsiones del enlace C–O en grupos carboxilato, al enlace C–O en éteres [22] o bien al plegamiento del enlace O–H en grupos –COOH [21].

Los análisis termogravimétricos (Figura 4-5) muestran que el carbón activado tiene un bajo contenido en humedad (0.8 %), y que la descomposición del material carbonoso empieza alrededor de 475-500 °C.

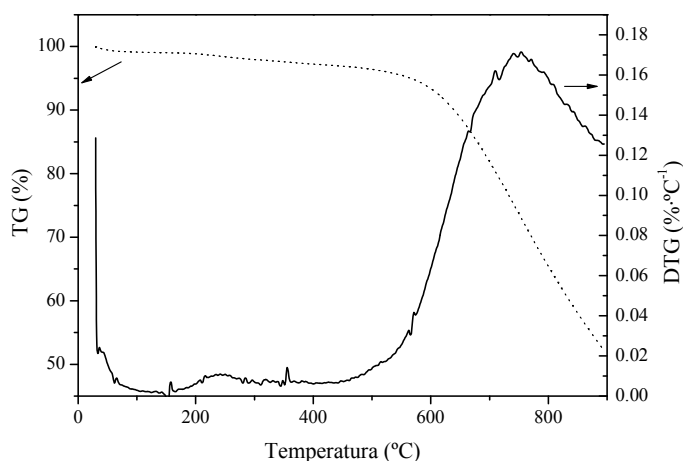


Figura 4-5. Análisis termogravimétrico del carbón activado.

II. Resultados de adsorción.

i. Equilibrio. Resultados experimentales.

En primer lugar se presentan los resultados correspondientes a las condiciones de equilibrio, para a continuación presentar los resultados de los ensayos cinéticos.

a. Influencia del pH inicial de la disolución sobre q_e .

En la Figura 4-6 se muestra la evolución de la cantidad de MB adsorbida frente al tiempo en función del pH de la disolución inicial en las condiciones experimentales que se detallan en la Tabla 4-2. La capacidad de adsorción aumenta rápidamente a tiempos cortos, para a continuación ir estabilizándose a tiempos más largos. El tiempo de equilibrio es muy prolongado (superior a 10 días), pero está dentro de los intervalos habituales que se encuentran en bibliografía (21 días para el sistema Chemviron F-400 y Basic Red 22 [24], 7 días para carbón activado y Basic Blue 3 [25]...).

En cuanto a la evolución de la capacidad de equilibrio frente al pH (Figura 4-7) se puede observar cómo se produce un máximo de la misma a pH=7. El incremento de q_e desde pH=3 hasta pH=7 se puede explicar en función del punto isoeléctrico del material, que en este caso es 7.6: a pH inferiores a pH=7.6 la carga neta del carbón es positiva y a pH superiores se cargará negativamente. Por tanto, cuánto menor sea la carga positiva del sólido, mayores serán las atracciones electrostáticas que se puedan establecer con un adsorbato con carga positiva en todo en el intervalo de pH estudiado (MB presenta un $pK_a > 12$ [26]).

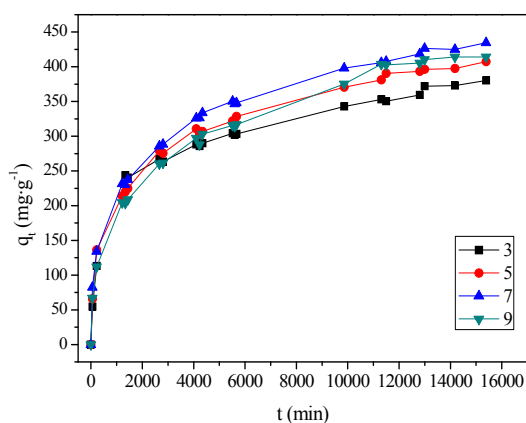


Figura 4-6. Evolución de la capacidad de adsorción de MB del C.A. frente al tiempo a diferentes pHs.

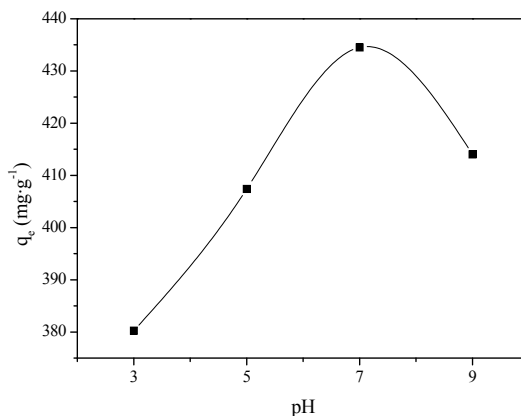


Figura 4-7. Influencia del pH sobre la capacidad de adsorción de MB del C.A.

Los resultados de la Figura 4-8 muestran que el comportamiento cinético de la adsorción de OII sigue la misma tendencia que la adsorción de MB, propia de los sólidos microporosos.

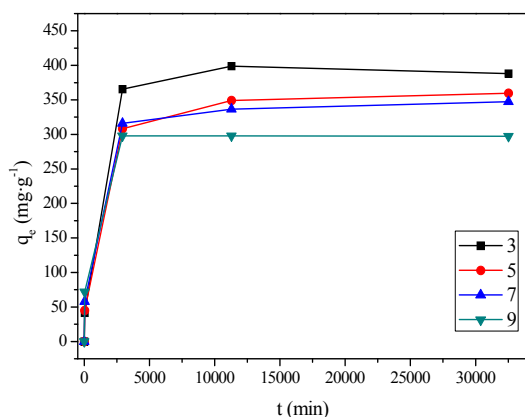


Figura 4-8. Evolución de la capacidad de adsorción de OII del C.A. frente al tiempo a diferentes pHs.

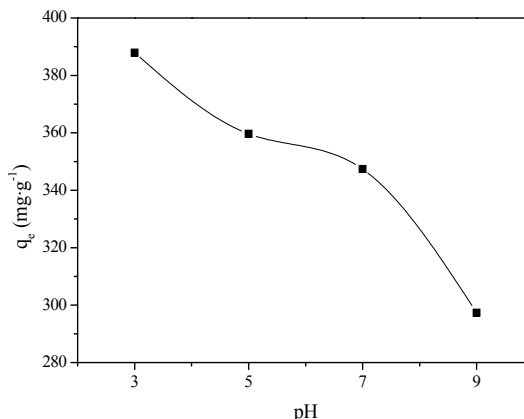


Figura 4-9. Influencia del pH sobre la capacidad de adsorción de OII del C.A.

El OII presenta dos pK_a [27], como se muestra en la Figura 4-10:

Figura 4-10. Estado iónico del OII en función del pH.

Por tanto en el intervalo de pH en el que se trabaja (3-9), el OII estará siempre cargado negativamente, con una carga negativa, la debida al grupo $-\text{SO}_3\text{H}$. Por consiguiente la atracción electrostática se maximizará a pH ácido ya que de esta manera se incrementa la carga positiva superficial del carbón, atrayendo más al adsorbible aniónico.

b. Influencia de la concentración inicial de colorante sobre q_e

Se comprobó la influencia de la concentración inicial de MB sobre la capacidad de adsorción del carbón activado a 30 °C y pH=7, y, tal y como se muestra en la Figura 4-11, los resultados indican que la C_0 no influye sobre q_e , en el intervalo de concentraciones estudiado.

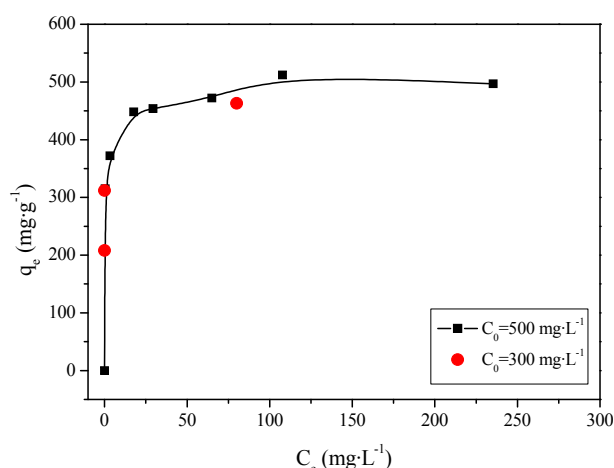


Figura 4-11. Influencia de la concentración inicial sobre la capacidad de adsorción de MB.

c. Efecto de la temperatura sobre q_e . Isotermas de adsorción.

En las isotermas representadas en la Figura 4-12 se muestra un rápido incremento de q_e a bajas concentraciones, indicando la alta disponibilidad de centros de adsorción, que se van agotando durante el transcurso de la adsorción, modificando la pendiente de la isoterma. En ambos sistemas colorante-carbón, las isotermas son tipo L de Langmuir, indicando una alta afinidad del adsorbente por el adsorbato. Las isotermas aparecen como completas, es decir, se ha rellenado la monocapa. Sin embargo, en el caso del OII a 65 °C, la capacidad de la monocapa parece mayor y en el intervalo de C_e ensayado aún no se ha completado.

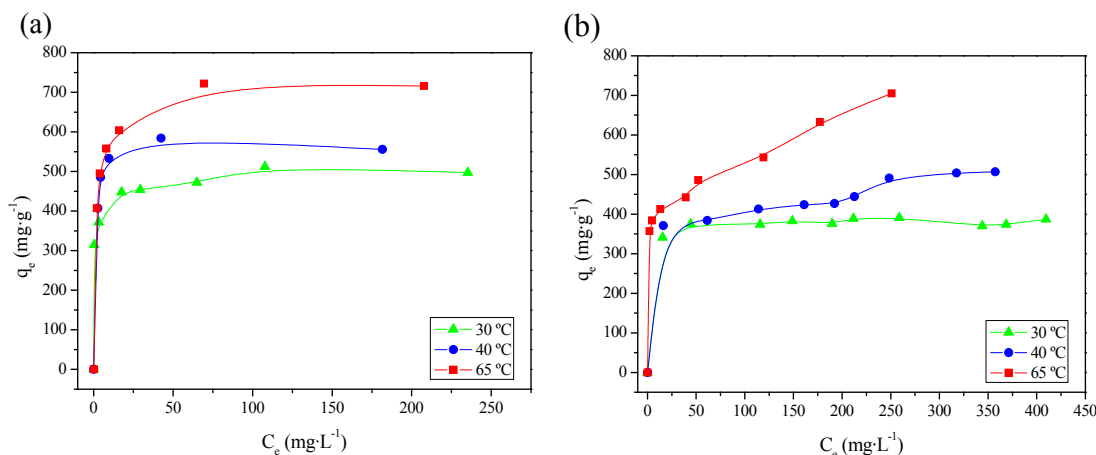


Figura 4-12. Isotermas de adsorción sobre C.A. de (a) MB y (b) OII.

La capacidad de adsorción del carbón activado es mayor cuando el adsorbato es MB que cuando se emplea OII. Esto es justificable en función del carácter básico del F-400 en estudio, cuyo punto isoeléctrico es 7.6; es decir, se trata de un material ligeramente básico, lo que le otorga cierto carácter de base de Brønsted, con capacidad para adsorber H^+ del medio [28]. Por tanto, la capacidad de captar cationes será ligeramente mayor que la capacidad de captar aniones [29].

En cuanto al efecto de la temperatura, en ambos casos se observa como un aumento de la misma conduce a un aumento significativo de la adsorción. A pesar, de que generalmente se define la adsorción como un proceso exotérmico, en fase líquida es frecuente encontrar ejemplos de lo contrario [30-32]. Numerosos autores, atribuyen este aumento a una disminución de las limitaciones difusionales [33]; sin embargo también es atribuible a un cambio en las interacciones que se establecen entre la superficie del adsorbente y el adsorbato, que pueden ser de naturaleza física o química, siendo éstas últimas favorecidas a más altas temperaturas [34].

Las capacidades de adsorción en ambos sistemas son similares a la que presentan otros sistemas de colorantes sobre carbón activo (Tabla 4-1). En la Tabla 4-6 se muestran las capacidades de otros carbones activados empleando los mismos adsorbatos:

Tabla 4-6. Capacidades de adsorción de OII y MB sobre carbones activados.

Colorante	q_e (mg·g ⁻¹)	Referencia
OII	129 (25 °C)	[35]
OII	189 (30 °C)	[36]
MB	148 (40 °C)	[37]
MB	850 (25 °C)	[38]

ii. Modelado del equilibrio de adsorción.

En este trabajo se eligieron los modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson y Toth. Los resultados del cálculo de los parámetros de dichos modelos se presentan en la Tabla 4-7.

Tabla 4-7. Parámetros de los modelos de equilibrio.

Colorante	T (°C)	Langmuir			Freundlich		
		q_{sat} (mg·g ⁻¹)	b (L·mg ⁻¹)	r^2	k_f (L·g ⁻¹)	n_f	r^2
MB	30	470	4.1	0.9621	347	13	0.9923
	40	582	0.99	0.9948	435	17	0.9704
	65	709	0.59	0.9892	427	9	0.978
OII	30	384	0.54	0.9964	328	37	0.9926
	40	469	0.17	0.9447	248	9	0.9793
	65	5695	0.49	0.8479	286	7	0.9681

Tabla 4-7. Parámetros de los modelos de equilibrio. (Continuación)

Colorante	T (°C)	Toth				Redlich-Peterson			
		k_T (mg·g ⁻¹)	a_T (mg·L ⁻¹)	t	r^2	k_R (L·g ⁻¹)	a_R (L·mg ⁻¹)	β	r^2
MB	30	685	0.12	0.16	0.9955	777	21	0.94	0.9954
	40	569	3.5	1.6	0.9976	404	0.59	1.04	0.9994
	65	770	0.63	0.57	0.9977	620	1.06	0.96	0.9965
OII	30	381	34.2	1.8	0.9966	146	0.35	1.01	0.9966
	40	3612	0.16	0.06	0.9776	206	0.70	0.91	0.9651
	65	2786	0.22	0.09	0.9588	312	0.83	0.90	0.9122

En la Figura 4-13 se muestra uno de los ajustes gráficos a modo de ejemplo, que permite comprobar fácilmente los resultados obtenidos con cada ecuación.

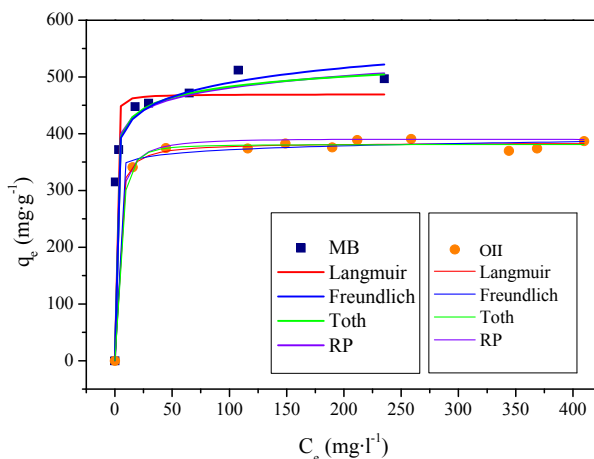


Figura 4-13. Ajuste de los puntos experimentales de las isotermas a 30 °C.

En la Tabla 4-7 se observa cómo los modelos de tres parámetros (Toth y Redlich-Peterson) son los que en general muestran valores de los coeficientes de correlación más próximos a la unidad. Además, se puede comprobar cómo Langmuir reproduce mejor las isotermas en las que se ha completado la saturación de la monocapa, mientras que Freundlich reproduce mejor aquellos casos en los que aún no se ha alcanzado la meseta de la saturación.

En la ecuación de Langmuir, **b** es la constante de afinidad e informa sobre la fuerza con que una molécula de adsorbato es retenida sobre la superficie del sólido. Es función del calor isostérico de adsorción y de la temperatura según la Ecuación 4-1:

Ecuación 4-1

$$b = b_0 \cdot e^{Q/RT}$$

Cuanto mayor es el valor de la constante de afinidad del sistema, mayor debe ser la cantidad adsorbida, como se puede ver en el caso del MB, donde **b** es ligeramente mayor que en el sistema carbón activado-OII.

La capacidad de saturación de la monocapa, q_{sat} , también puede depender de la temperatura [39]:

Ecuación 4-2

$$\frac{1}{q_{sat}} \cdot \frac{dq_{sat}}{dT} = -\delta$$

Donde δ es el coeficiente de expansión térmica de la capacidad de saturación.

Tanto en el caso de MB como OII, las capacidades máximas en la monocapa aumentan al hacerlo la temperatura, dando idea de que el calor isostérico de adsorción no es constante sino que depende del grado de saturación o de cobertura de la superficie del sólido.

A pesar de que la ecuación de Langmuir reproduce adecuadamente los resultados experimentales de adsorción de ambos colorantes, está suponiendo que la superficie del sólido es energéticamente homogénea, lo que no es generalmente cierto en el caso de los carbones activados, como se muestra en la Figura 4-14.

iii. Termodinámica de adsorción.

El carbón activado en estudio presenta diferentes regiones energéticas, como se puede observar en la Figura 4-14, donde se representa el incremento en el área superficial en función de la energía, tras aplicar el modelo DFT para calcular la energía de las superficies a partir de los datos de la isoterma de adsorción de N₂ a 77 K. Sin embargo el modelo DFT sólo calcula bien la distribución energética para presiones relativas bajas y medias (hasta $P/P_0^{-1} < 0.6$)

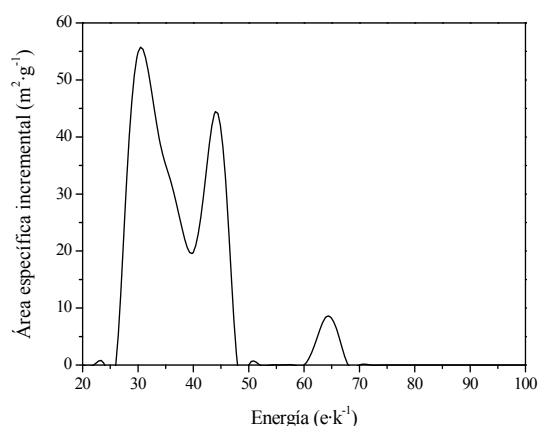


Figura 4-14. Regiones energéticas del carbón activado.

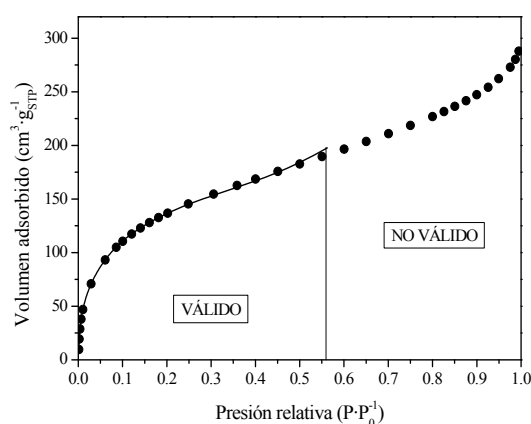


Figura 4-15. Bondad del ajuste del modelo DFT en función de la distribución energética de la superficie.

Debido a la escasez de datos experimentales, sobre todo a baja cobertura dada las formas de las isothermas de adsorción de los colorantes sobre carbón activado, únicamente se pueden estimar valores del calor isostérico a alta cobertura, lo que informa de las interacciones energéticas de los sitios más débiles. Para ello se recurre a los datos experimentales y a calcular la afinidad de adsorción como el cociente q_e/C_e , que se puede relacionar con los parámetros termodinámicos a través de la siguiente ecuación:

Ecuación 4-3

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R \cdot T}$$

Para altas coberturas $\theta = q_e/q_{\text{saturación}} > 0.95$ se han calculado los siguientes valores para los parámetros termodinámicos:

Tabla 4-8. Parámetros termodinámicos para la adsorción de MB y OII sobre C.A.

Colorante	ΔH (kJ·mol ⁻¹)	ΔS (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	T (°C)	ΔG (kJ·mol ⁻¹)
MB	39.56	136.28	30	-1.75
			40	-3.12
			65	-6.52
OII	35.03	116.63	30	-0.33
			40	-1.49
			65	-4.41

Los valores positivos de la variación de entalpía indican lo que ya se observó directamente con los datos experimentales: ambos sistemas adsorbato-adsorbente son endotérmicos. Estos valores de entalpía, menores de 40 kJ·mol⁻¹, indicarían fisisorción [40]. Sin embargo, algunos autores indican que se puede considerar que existe quimisorción para valores de ΔH menores [36]. Es más teniendo en cuenta, la alta afinidad del adsorbente por los adsorbatos y que éstos valores de ΔH son para las interacciones más débiles, lo más probable es que se trate de un proceso de quimisorción (hipótesis apoyada por el modelo cinético de pseudosegundo orden como se verá más adelante).

Los valores positivos de las variaciones de entropía indican un aumento del grado de desorden en la interfase sólido-líquido durante el proceso de adsorción. Las moléculas de disolvente adsorbidas que son desplazadas por el adsorbato ganan más entropía traslacional que la que pierden los iones de soluto al ser retenidos sobre el sólido [40].

Valores negativos de ΔG indican que el proceso de adsorción es espontáneo a las temperaturas en las que se está trabajando.

Todos estos valores son similares a los que presenta el sistema *Congo Red* - carbón activado [41].

iv. Cinética. Resultados experimentales.

Los datos cinéticos de la adsorción sobre carbón activado de MB y OII se encuentran relacionados en el Anexo 1. No obstante, a continuación se detallan los resultados más significativos.

*a. Influencia de la velocidad de agitación y del tamaño de partícula.
Limitaciones a la transferencia de materia.*

Se ensayaron dos velocidades de agitación (N_{media} y N_{baja}) con el fin de determinar la influencia de la transferencia de materia en el seno de la disolución.

Asimismo se emplearon tres tamaños de partícula, de manera que se pueda estudiar qué influencia tiene el radio de partícula sobre la velocidad global de adsorción. Estos experimentos se llevaron a cabo para ambos colorantes (Figura 4-16).

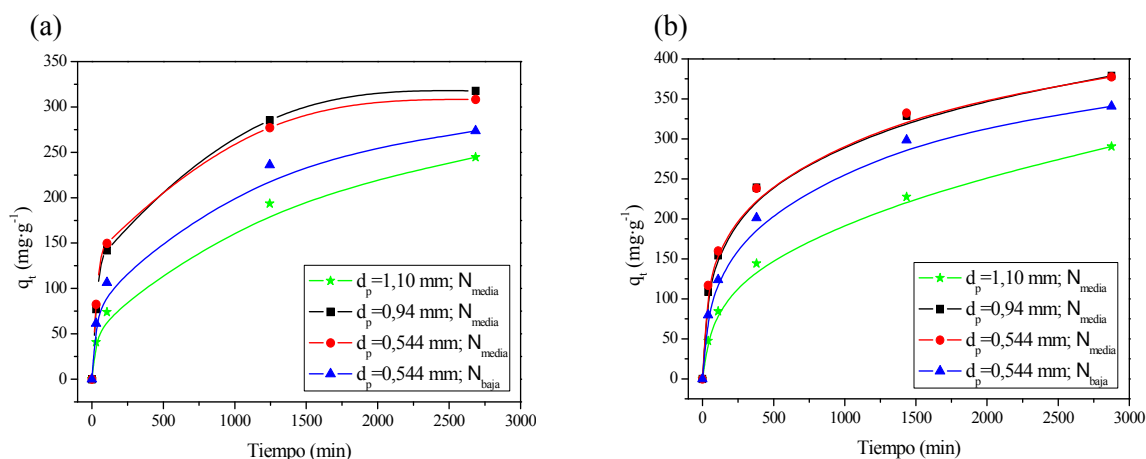


Figura 4-16. Variación de la velocidad de adsorción sobre C.A de (a) MB y (b) OII. Limitaciones difusionales.

Los resultados son idénticos en ambos casos. Se puede observar que en los experimentos en los que únicamente se varía la velocidad de agitación los datos experimentales se solapan, indicando que tanto a velocidades bajas como medias, la disolución está perfectamente agitada, no existiendo por consiguiente limitaciones a la transferencia de materia externa [42].

Sin embargo, cuanto mayor es el diámetro de la partícula de carbón, más lento es el proceso, sugiriendo que la etapa cinética limitante del proceso es la difusión interna.

b. Ajuste de los datos experimentales a modelos cinéticos.

Los datos experimentales obtenidos en este trabajo se pueden ajustar a distintos modelos cinéticos. En este caso, y debido a que el único fin era obtener unos parámetros que permitieran comparar los procesos de adsorción de los dos colorantes ensayados en diferentes adsorbentes que se verán en posteriores capítulos de esta memoria, tan sólo se emplearon modelos cinéticos sencillos, que a pesar de carecer de una base mecanística, encajan con el objetivo fijado. Estos modelos son:

- Modelo de pseudoprimer orden.
- Modelos de pseudosegundo orden.
- Modelo de Bangham.
- Modelo de Chien-Clayton.

Tras el estudio de los parámetros de ajuste de los modelos elegidos, que se pueden encontrar en el Anexo 1, se pueden colegir varias conclusiones:

- En función de los coeficientes de correlación, se puede afirmar que el modelo de Bangham es el que peor ajusta los datos experimentales en todos los casos.
- Para bajos tiempos de adsorción, el modelo de pseudoprimer orden reproduce los datos experimentales pero para tiempos próximos al equilibrio los resultados son muy pobres. Además este modelo requiere conocer a priori la capacidad de equilibrio para su ajuste una vez linealizado.
- El modelo de Chien-Clayton ajusta todo el intervalo de datos experimentales, desde las primeras etapas hasta la saturación.
- El modelo de pseudosegundo orden presenta los mayores coeficientes de correlación, siendo éstos muy próximos a la unidad. Además el modelo de pseudosegundo orden presenta otras tres ventajas significativas:
 - Frente al modelo de pseudoprimer orden, el modelo de pseudosegundo orden no requiere ningún valor de $q_{e, \text{exp}}$ para calcular sus parámetros.
 - Ajusta todo el intervalo de datos experimentales.
 - Los valores de $q_{e, \text{cal}}$ que predice sirven como indicador de la fiabilidad del modelo para reproducir el sistema, ya que son parámetros físicos que se pueden comparar directamente con los resultados obtenidos en el laboratorio.

Por tanto, es el **modelo de pseudosegundo orden** el que se elige para continuar con el estudio de la cinética de adsorción de MB y OII sobre carbón activado. El que se cumpla el modelo de pseudosegundo orden puede indicar que se trata de un proceso de quimisorción.

c. Influencia del tamaño de partícula sobre k_2 .

Se puede estudiar de manera cuantitativa la influencia del tamaño de partícula sobre la cinética del proceso a través de la variación de k_2 .

Tabla 4-9. Valores de k_2 ($\text{g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$).

$\overline{d_p}(\text{mm})$	MB	OII
1.10	1.49 E-5	8.88 E-6
0.94	2.51 E-5	1.19 E-5
0.544	2.64 E-5	1.41 E-5

T=30 °C
pH=7
Velocidad de
agitación: media

Como se puede observar en la Tabla 4-9, al aumentar el tamaño de partícula, disminuye la constante cinética, consecuencia de una disminución de la velocidad global del proceso.

d. Influencia del pH sobre k_2 .

La temperatura es una de las variables esenciales de la velocidad del proceso, ya que modifica, no sólo las propiedades reológicas del medio, sino que también afecta a los coeficientes de transferencia de materia. De manera general se puede afirmar que un aumento de la temperatura conduce a un aumento de la velocidad de adsorción.

La influencia del pH sobre la velocidad de adsorción es mucho más acentuada sobre el proceso en el que se emplea MB como adsorbato que aquél en el que se emplea OII.

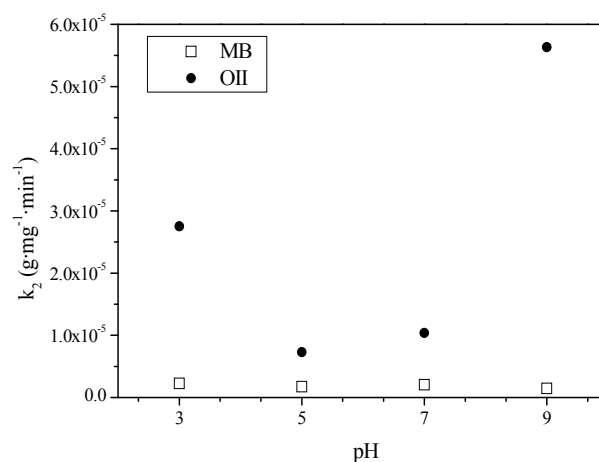


Figura 4-17. Influencia del pH sobre k_2 .

e. Influencia de la temperatura sobre k_2 .

Es de esperar que un aumento de la temperatura conduzca a un aumento de la velocidad de adsorción [43], como predice tanto la ecuación de Arrhenius [44] aplicada a constantes de adsorción como la de Eyring [45]. Esta tendencia es la que se puede ver claramente en la Figura 4-18, donde se representan las constantes cinéticas de la adsorción de OII sobre carbón activado para diferentes masas de adsorbente: el efecto del aumento de la velocidad con la temperatura es más evidente para dosis altas de adsorbente. Sin embargo, para el caso de la adsorción de MB el efecto no es tan evidente (Anexo 1).

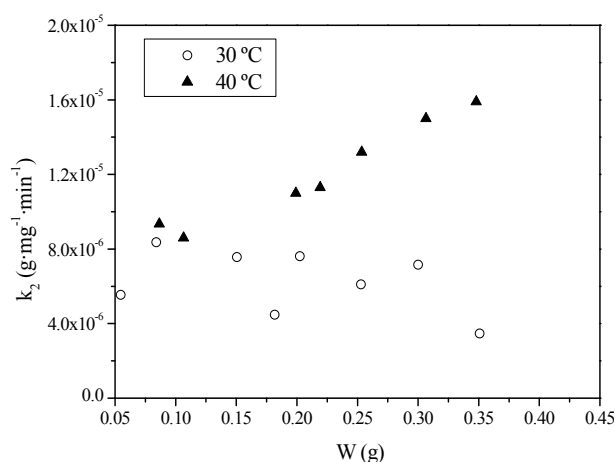


Figura 4-18. Influencia de la temperatura sobre k_2 en el sistema OII-C.A.

f. Influencia de la masa de adsorbente sobre k_2 .

La influencia de la masa de adsorbente sobre la velocidad de adsorción es mucho más acentuado en el sistema MB-carbón activado que en el sistema OII-carbón activado, como se puede observar en la Figura 4-19. La tendencia es clara en el primer sistema: el aumento de la dosis de adsorbente conduce al incremento de la velocidad de adsorción, lo que es debido a una mayor disponibilidad de centros activos de adsorción de más fácil acceso [40].

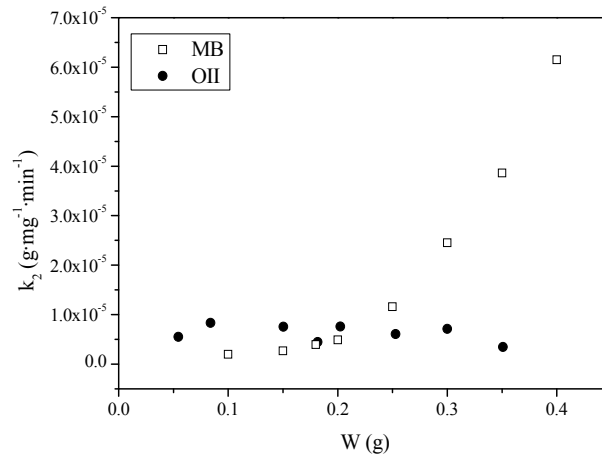


Figura 4-19. Influencia sobre k_2 de la masa de adsorbente.

4. Conclusiones.

- El carbón activado ensayado presenta un área superficial de $998 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, un $V_{\text{microporos}} = 0.2798 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, con una distribución de tamaño de poro centrada en 1.7 nm. Además presenta un carácter ligeramente básico ($\text{pH}_{\text{PZC}}=7.6$).
- El tiempo de equilibrio de los procesos de adsorción de ambos colorantes sobre carbón activado es largo, y depende de las variables del proceso, llegando a ser superior a 15 días.
- La capacidad de adsorción depende del pH de la disolución. El pH al cual se maximiza la capacidad de adsorción del carbón activado para MB es 7 y para OII es 3.
- Al estudiar las isotermas de adsorción de ambos sistemas se observa cómo un aumento de la temperatura en el intervalo 30 a 65 °C conduce al incremento de las capacidades de adsorción. Además la forma de las isotermas, L en ambos casos, indica que existe una alta afinidad del adsorbente por los adsorbatos.
- La capacidad de adsorción del carbón activado por MB es ligeramente superior a la presentada por el OII, lo que es justificable en función del carácter básico del F-400 en estudio. Es decir, se trata de un material ligeramente básico con cierto carácter de base de Brønsted, con capacidad para captar H^+ del medio.

- El modelo de Langmuir reproduce adecuadamente los datos experimentales de equilibrio de adsorción con altos coeficientes de correlación.
- El estudio de los parámetros termodinámicos permite concluir que:
 - se trata de un proceso endotérmico,
 - espontáneo,
 - la naturaleza de las interacciones entre los adsorbatos y la superficie del adsorbente es fundamentalmente química (quimisorción).
- En el intervalo ensayado, la velocidad de agitación no modifica la velocidad de adsorción. Sin embargo, ésta depende en gran medida del tamaño de partícula de adsorbente. Por tanto, no existen limitaciones al transporte externo de materia pero sí limita la difusión interna.
- El modelo de pseudosegundo orden es el que mejor reproduce los datos cinéticos en ambos sistemas en todo el intervalo de tiempos y concentraciones. Además predice adecuadamente los valores de capacidad de saturación. Las variaciones de k_2 siguen las tendencias descritas a continuación:
 - k_2 aumenta si lo hace la temperatura en el caso de la adsorción de OII.
 - k_2 aumenta al hacerlo la dosis de adsorbente para el sistema MB-carbón activado.
 - k_2 es una función del pH, con un máximo a pH=7, en el caso del MB.

5. Bibliografía.

1. Martín Martínez, J.M., *Adsorción física de gases y vapores por carbones*. 1990, Alicante: Universidad de Alicante. Secretariado de Publicaciones

2. Demirbas, A., *Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **167**(1-3): p. 1-9.
3. Dias, J.M., y col., *Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review*. Journal of Environmental Management, 2007. **85**(4): p. 833-846.
4. Moreno-Castilla, C., *Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials*. Carbon, 2004. **42**(1): p. 83-94.
5. Stavropoulos, G.G. and A.A. Zabaniotou, *Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue*. Microporous and Mesoporous Materials, 2005. **82**(1-2): p. 79-85.
6. Rahman, I.A., y col., *Adsorption characteristics of malachite green on activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process*. Bioresource Technology, 2005. **96**(14): p. 1578-1583.
7. Mohamed, M.M., *Acid dye removal: comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk*. Journal of Colloid and Interface Science, 2004. **272**(1): p. 28-34.
8. Daifullah, A.A.M., B.S. Girgis, and H.M.H. Gad, *A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004. **235**(1-3): p. 1-10.
9. Sych, N.V., y col., *Effect of combined activation on the preparation of high porous active carbons from granulated post-consumer polyethyleneterephthalate*. Applied Surface Science, 2006. **252**(23): p. 8062-8066.
10. Rozada, F., y col., *Producing adsorbents from sewage sludge and discarded tyres: Characterization and utilization for the removal of pollutants from water*. Chemical Engineering Journal, 2005. **114**(1-3): p. 161-169.
11. Rozada, F., y col., *Dye adsorption by sewage sludge-based activated carbons in batch and fixed-bed systems*. Bioresource Technology, 2003. **87**(3): p. 221-230.
12. Kadirvelu, K., y col., *Activated carbon from industrial solid waste as an adsorbent for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution: Kinetic and equilibrium studies*. Chemosphere, 2005. **60**(8): p. 1009-1017.
13. Özacar, M. and İ.A. Şengil, *Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solutions by Calcined Alunite and Granular Activated Carbon*. Adsorption, 2002. **8**(4): p. 301-308.
14. Choy, K.K.H., J.F. Porter, and G. McKay, *Langmuir Isotherm Models Applied to the Multicomponent Sorption of Acid Dyes from Effluent onto Activated Carbon*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2000. **45**(4): p. 575-584.

15. Martin, M.J., y col., *Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions*. Chemical Engineering Journal, 2003. **94**(3): p. 231-239.
16. Ustinov, E.A., D.D. Do, and V.B. Fenelonov, *Pore size distribution analysis of activated carbons: Application of density functional theory using nongraphitized carbon black as a reference system*. Carbon, 2006. **44**(4): p. 653-663.
17. Zhang, Z., y col., *Comparison between microwave and conventional thermal reactivations of spent activated carbon generated from vinyl acetate synthesis*. Desalination, 2009. **249**(1): p. 247-252.
18. Gauden, P.A., A.P. Terzyk, and P. Kowalczyk, *Some remarks on the calculation of the pore size distribution function of activated carbons*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006. **300**(2): p. 453-474.
19. Rodríguez, A., y col., *Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: Equilibrium and kinetics*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **172**(2-3): p. 1311-1320.
20. Hu, H., y col., *Activated carbon based selective purification of medical grade NO starting from arc discharge method*. Carbon, 2011. **49**(7): p. 2197-2205.
21. Park, S.H., y col., *Surface and Bulk Measurements of Metals Deposited on Activated Carbon*. Chemistry of Materials, 1997. **9**(1): p. 176-183.
22. ShamsiJazeyi, H. and T. Kaghazchi, *Investigation of nitric acid treatment of activated carbon for enhanced aqueous mercury removal*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2010. **16**(5): p. 852-858.
23. Terzyk, A.P., *The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro: Part II. TG, FTIR, and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001. **177**(1): p. 23-45.
24. Allen, S.J., y col., *Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu*. Bioresource Technology, 2003. **88**(2): p. 143-152.
25. Nassar, M.M. and Y.H. Magdy, *Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit bunch particles*. Chemical Engineering Journal, 1997. **66**(3): p. 223-226.
26. Almeida, C.A.P., C. Machado, and N.A. Debacher, *Adsorption of methylene blue as a model for the use of Barro Branco as an alternative adsorbent for color removal*, in *Surface and Colloid Science*, F. Galembeck, Editor. 2004, Springer Berlin / Heidelberg. p. 241-251.
27. Bandara, J., J.A. Mielczarski, and J. Kiwi, *I. Molecular Mechanism of Surface Recognition. Azo Dyes Degradation on Fe, Ti, and Al Oxides through Metal Sulfonate Complexes*. Langmuir, 1999. **15**(22): p. 7670-7679.

28. Allen, S. and B. Koumanova, *Decolourisation of water/wastewater using adsorption*. Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 2005. **40**(3): p. 175-192.
29. Órfão, J.J.M., y col., *Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons--Influence of pH*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006. **296**(2): p. 480-489.
30. Mahmoodi, N.M., y col., *Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies*. Desalination, 2011. **268**(1-3): p. 117-125.
31. Boparai, H.K., M. Joseph, and D.M. O'Carroll, *Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles*. Journal of Hazardous Materials, 2011. **186**(1): p. 458-465.
32. Zhang, H., y col., *Impact of environmental conditions on the adsorption behavior of radionuclide $^{63}\text{Ni(II)}$ on $[\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]$* . Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. **In Press, Corrected Proof**.
33. Fontecha-Cámara, M.A., y col., *About the endothermic nature of the adsorption of the herbicide diuron from aqueous solutions on activated carbon fiber*. Carbon, 2006. **44**(11): p. 2335-2338.
34. Li, K., y col., *Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of 2-nitroaniline onto activated carbon prepared from cotton stalk fibre*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **166**(1): p. 213-220.
35. Arulkumar, M., P. Sathishkumar, and T. Palvannan, *Optimization of Orange G dye adsorption by activated carbon of *Thespesia populnea* pods using response surface methodology*. Journal of Hazardous Materials, 2011. **186**(1): p. 827-834.
36. Hung-Lung, C., y col., *Dye adsorption on biosolid adsorbents and commercially activated carbon*. Dyes and Pigments, 2007. **75**(1): p. 52-59.
37. Karaca, S., y col., *Adsorption of cationic dye from aqueous solutions by activated carbon*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **115**(3): p. 376-382.
38. Vargas, A.M.M., y col., *Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models*. Chemical Engineering Journal, 2011. **168**(2): p. 722-730.
39. Do, D.D., *Adsorption analysis: equilibria and kinetics*. Series on chemical engineering, ed. R.T. Yang. 1998, Londres: Imperial College Press.
40. Karagozoglu, B., y col., *The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **147**(1-2): p. 297-306.

41. Purkait, M.K., y col., *Removal of congo red using activated carbon and its regeneration*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **145**(1-2): p. 287-295.
42. Cabal, B., y col., *Kinetics of naphthalene adsorption on an activated carbon: Comparison between aqueous and organic media*. Chemosphere, 2009. **76**(4): p. 433-438.
43. Abramian, L. and H. El-Rassy, *Adsorption kinetics and thermodynamics of azo-dye Orange II onto highly porous titania aerogel*. Chemical Engineering Journal, 2009. **150**(2-3): p. 403-410.
44. Gutman, E.M., *Empiricism or self-consistent theory in chemical kinetics?* Journal of Alloys and Compounds, 2007. **434-435**: p. 779-782.
45. Eyring, H., *The Activated Complex in Chemical Reactions*. Journal of Chemical Physics, 1935. **3**(2): p. 9.

5. Nanofibras y nanotubos de carbón.

Palabras clave: nanofibra, nanotubo, carbón, colorante.

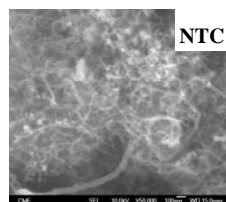
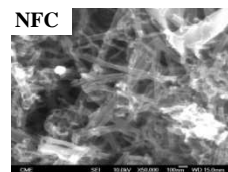
INTRODUCCIÓN

La naturaleza química anfótera de la superficie carbonosa permite adsorber colorantes tanto aniónicos como catiónicos. Se trata de explorar otros adsorbentes de naturaleza carbonosa con una estructura porosa tal que permita difusiones rápidas

NANOFIBRAS Y NANOTUBOS DE CARBÓN

CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES

Adsorbente	S_{BET} (m ² /g)	S_{EXT} (m ² /g)	$V_{\text{microporos}}$ (cm ³ /g)
NFC (Grupo Antolín Ingeniería, España)	199	170	0.0116
NTC (Sun Nanotech Co. Ltd., China).	162	126	0.0158

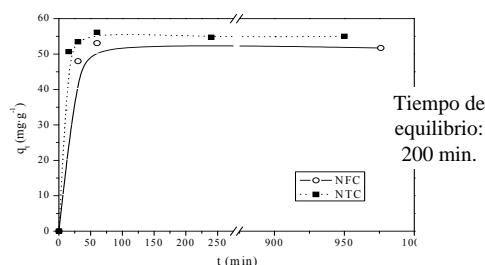


- El punto isoeléctrico determinado de las NFC es de 7.9 y de los NTC de 7.8.

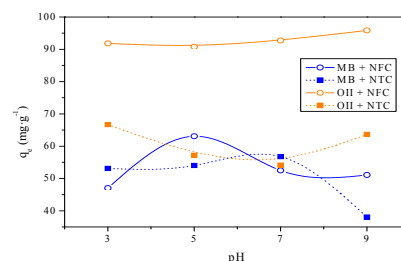
- Según los análisis de FTIR la superficie de ambos adsorbentes es típicamente carbonosa.

RESULTADOS EXPERIMENTALES.

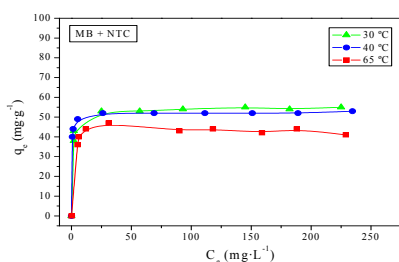
Tiempo de equilibrio



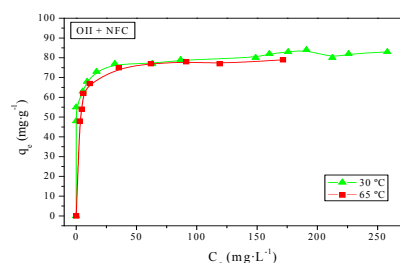
Influencia del pH del medio



Influencia de la temperatura sobre la capacidad de adsorción.



El efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción es mucho más acentuado en el caso de los NTC que en el de las NFC.



Los modelos de tres parámetros (Toth y Sips) ajustaron mejor los datos experimentales que los modelos más sencillos

Funcionalización de los NTC

Ninguno de los tratamientos ensayados mejoró de manera significativa la capacidad de adsorción de los nanotubos de carbono de ninguno de los colorantes.

CONCLUSIONES.

- Ambos sólidos son capaces de adsorber tanto MB como OII.
- Las capacidades de adsorción en el equilibrio varían de la siguiente forma decreciente: $q_{e \text{ NFC+OII}} > q_{e \text{ NTC+OII}} > q_{e \text{ NFC+MB}} > q_{e \text{ NTC+MB}}$.
- Los experimentos de adsorción realizados revelan que se trata de procesos de adsorción rápidos que requieren bajos tiempos para alcanzar el equilibrio.

El contenido del presente capítulo ha sido presentado en **XXIII Reunión Ibérica de Adsorción** (Móstoles, 2008) bajo el título *Adsorción de azul de metileno en materiales carbonosos* (Póster) y ha dado lugar a la publicación científica *Carbon nanomaterials as adsorbents for dyes in aqueous solutions*. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Environmental Science and Engineering** 45(12). Pág. 1642 - 1653 (2010).

1. Introducción.

La síntesis y aplicación de los nanotubos (NTC) y las nanofibras de carbón (NFC) han sido ampliamente estudiadas [1-3]. El uso de estos materiales como adsorbentes resulta prometedor desde el punto de vista técnico (su superficie específica y alta porosidad proporcionan suficientes centros de adsorción), mas el elevado precio condiciona su aplicación. Asimismo, otro de los problemas que presentan ambos materiales es su naturaleza pulverulenta, lo que dificulta su manejo y su empleo para configurar lechos de adsorción, ya que generarían enormes pérdidas de presión. Ya se está estudiando la preparación de materiales híbridos y *composites* de estos materiales, que facilitarían su aplicación [4-5].

La principal diferencia estructural entre los nanotubos y las nanofibras de carbón es que éstas últimas no presentan ningún canal central en su cuerpo. Las nanofibras son filamentos de carbono discontinuos con diámetros que varían desde 20 hasta 80 nm mientras que los nanotubos están constituidos por uno o varios tubos concéntricos de grafito con una separación entre ellas de 0.34-0.36 nm.



Figura 5-1. Representación esquemática de la sección maciza de una NFC y los tubos concéntricos de un NTC.

El uso de las nanofibras como adsorbente de hidrógeno [6-8] se está extendiendo aunque las publicaciones sobre su empleo en remediación medioambiental son escasas. Sin embargo, en los últimos años se han multiplicado las publicaciones sobre el uso de nanotubos de carbón, ya sea como catalizadores o como adsorbentes en tratamientos de aguas residuales. Los nanotubos de carbón se han empleado como adsorbentes de diferentes compuestos químicos como pueden ser el hexafluoruro de azufre [9] y el tiofeno [10-11], de pesticidas tales como 2,4,6-triclorofenol [12], diurón y diclobenilo [12], de metales [13] e incluso de colorantes (*MB* [14], *Methyl Orange* [15], *Direct Congo Red*, *Reactive Green* HE4BD y *Golden Yellow* MR [16]).

Las fuertes interacciones que se establecen entre estas superficies carbonosas y los contaminantes orgánicos que adsorben no pueden ser únicamente debidas a interacciones hidrofóbicas. Otros mecanismos tales como interacciones π - π entre la nube π de la superficie carbonosa y las moléculas con dobles enlaces C=C o anillos bencénicos, puentes de hidrógeno (debidos a los grupos funcionales de la superficie) o las interacciones electrostáticas (debidas a cargas en la superficie), pueden aparecer

durante la adsorción [16]. Las interacciones electrostáticas tienen lugar en el caso de electrolitos, esencialmente cuando éstos se encuentran ionizados en las condiciones experimentales.

El mecanismo de adsorción sobre materiales carbonosos, con descripción detallada de las interacciones que tienen lugar, no es perfectamente conocido aún, sobre todo en fase líquida. En los procesos de adsorción en fase líquida hay que tener en cuenta que el disolvente también interactúa con el adsorbente; además es necesario considerar que la adsorción en fase líquida no se produce únicamente porque el sólido atraiga al adsorbato, sino que éste además puede ser “rechazado” por la disolución. Las isothermas en fase líquida pueden ser no ideales, no sólo por interacciones laterales entre las moléculas de adsorbato retenidas sobre la superficie del sólido, sino también por la no idealidad de la propia disolución [17]. Sin embargo, a pesar de todas estas consideraciones, generalmente es posible aplicar la mayoría de los modelos derivados de la adsorción en monocapa de un gas a estos sistemas, simplemente cambiando presión por concentración y modificando las dimensiones de algunos parámetros.

2. Materiales y procedimientos.

I. Materiales.

Las nanofibras empleadas en este trabajo fueron suministradas por el Grupo Antolín Ingeniería S.A (Burgos, España) y utilizadas tal y como fueron recibidas, sin ningún tratamiento de purificación, al igual que los nanotubos, procedentes de Sun Nanotech Co. Ltd. (Pequín, China).

Los colorantes empleados en los experimentos de adsorción fueron MB y OIL, suministrados por Alfa Aesar y Sigma-Aldrich respectivamente. Las disoluciones de ambos colorantes se prepararon pesando la masa de colorante deseada y procediendo a su dilución hasta el volumen total establecido. El pH de cada una de estas disoluciones fue ajustado con disoluciones diluidas de NaOH y HCl.

II. Procedimiento experimental.

i. Caracterización de los adsorbentes.

La caracterización textural se llevó a cabo mediante porosimetría de nitrógeno. La morfología de los materiales carbonosos se estudió mediante microscopia electrónica de barrido. La estabilidad térmica de los materiales se analizó en atmósfera inerte hasta 900 °C en una termobalanza. De manera cualitativa, la presencia de diferentes grupos

funcionales sobre la superficie de los materiales se determinó mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.

El punto isoeléctrico se estimó mediante valoraciones de pH, siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 3 de esta memoria: *Carbón activado*. Gran parte de los autores no diferencian entre el punto isoeléctrico y el punto de carga cero, tendencia que se emplea en esta memoria. Sin embargo, se puede definir el punto isoeléctrico como el pH al cual la carga total de la superficie externa es cero, mientras que el punto de carga cero (pH_{PZC}) corresponde al pH al cual la carga de la superficie total del sólido es cero [17].

ii. Funcionalización de los nanotubos de carbón.

Los nanotubos de carbón fueron funcionalizados con el fin de disminuir su hidrofobia [17] y aumentar la presencia de grupos funcionales oxigenados sobre su superficie. Para ello se empleó una instalación a reflujo compuesta por un soxhlet, dotado de un condensador. Las disoluciones de activación empleadas fueron HCl 5M, HNO_3 5M y NaOH 1M, preparadas en agua Milli-Q. La relación que se utilizó fue de 2 g de muestra carbonosa y 200 ml de disolución, durante un tiempo de contacto de 6h. Una vez finalizada la activación, los nanotubos fueron recogidos, filtrados y lavados con agua Milli-Q hasta obtener un efluente con pH en torno a 6. A continuación se secaron a 110 °C hasta pesada constante.

iii. Experimentos de adsorción.

Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo en un baño de agitación orbital, que permitía un íntimo contacto entre las dos fases, empleando un volumen de disolución 25 ml, como ya ha sido descrito en el capítulo *Materiales y Procedimientos*. En primer lugar se estudió el tiempo de equilibrio con los siguientes valores de las variables de operación:

Tabla 5-1. Valores de las variables de operación en la determinación del tiempo de equilibrio.

Variable	Valor
Colorante	MB
T (°C)	30
pH	7
C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	300
W (g)	0.05

A continuación, y como en el caso del carbón activado, se analizó la influencia del pH sobre la capacidad de adsorción, utilizando un tiempo superior al tiempo de equilibrio, las mismas condiciones que las detalladas en la Tabla 5-1 y valores de pH entre 3 y 9.

Una vez seleccionado el valor de pH que maximiza la capacidad de adsorción, se analizó el equilibrio de adsorción, variando la masa de adsorbente de manera que para obtener datos en todo el intervalo concentración en fase líquida (C_e) - concentración en fase sólida (q_e) a tres temperaturas (30, 40 y 65 °C) para los sistemas con MB como adsorbato y dos en el caso del OII (30 y 65 °C).

3. Resultados experimentales y discusión.

A continuación se presentan los resultados experimentales obtenidos en el estudio de la adsorción de MB y OII sobre nanotubos y nanofibras de carbón.

I. Caracterización de los adsorbentes.

i. Morfología.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (Figura 5-2 y Figura 5-3) muestran que tanto las nanofibras como los nanotubos de carbón son estructuras filamentosas, prácticamente unidimensionales ya que su relación longitud/diámetro es muy alta.

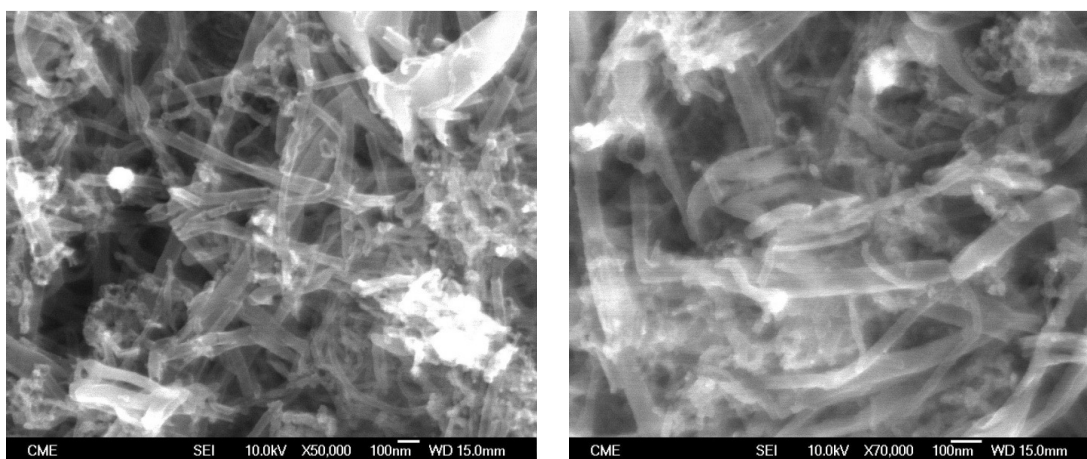


Figura 5-2. Imágenes SEM de las NFC.

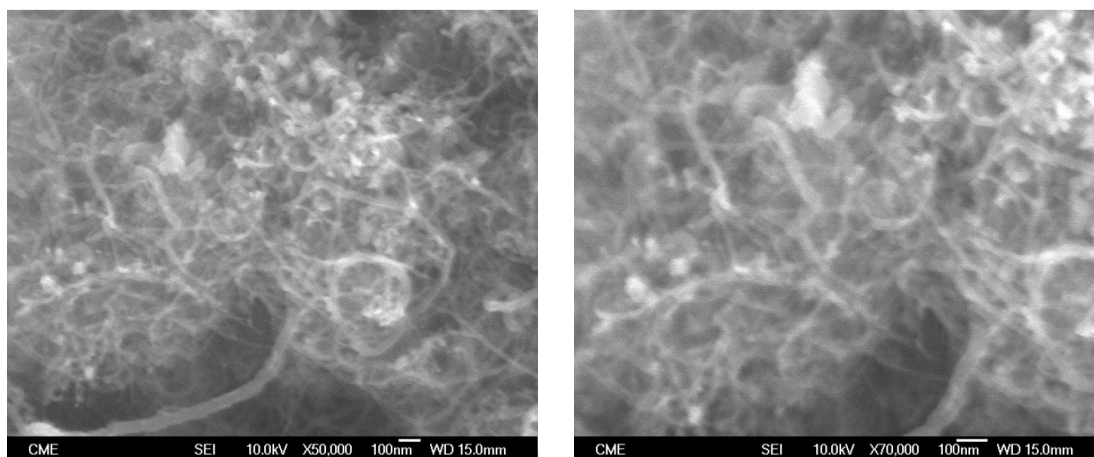


Figura 5-3. Imágenes SEM de los NTC.

Además se puede ver que las nanofibras empleadas presentan un diámetro mayor que los nanotubos. Sin embargo para poder estimar la dimensión de los diámetros sería recomendable recurrir a microscopía electrónica de transmisión [18].

ii. Porosidad y estructura.

Las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K se muestran en la Figura 5-4:

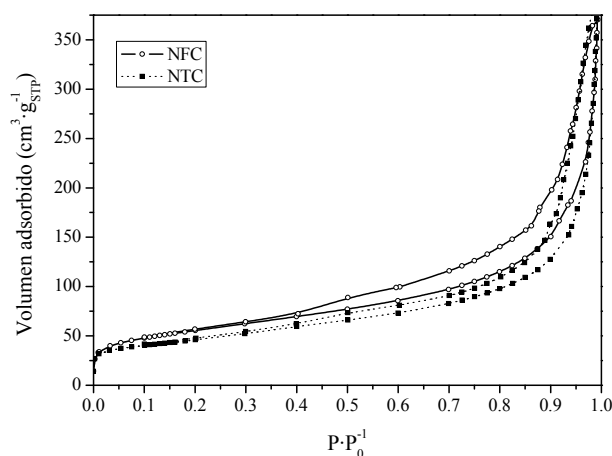


Figura 5-4. Isothermas de adsorción de N₂ a 77 K de NFC y NTC.

La forma de las isothermas, de tipo II según la clasificación de la IUPAC, muestra que ambos sólidos presentan una estructura similar. La existencia de histéresis es debida a fenómenos de condensación capilar, revelando la existencia de mesoporos en forma de rendija. Finalmente, la forma de la isoterma a altas presiones relativas hace suponer la existencia de macroporos.

Tras aplicar los modelos BET y *t*-plot se calcularon los parámetros indicados en la Tabla 5-2

Tabla 5-2. Propiedades texturales de NFC y NTC.

Adsorbente	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	C	r^2	S_{ext} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{microporos}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	r^2
Nanofibras	199	174	1.000	170	0.0116	1.000
Nanotubos	162	333	1.000	126	0.0158	0.9996

Como era de esperar una vez estudiadas las isothermas de adsorción de N_2 a 77 K, la Tabla 5-2 muestra que ambos sólidos son porosos, con un área superficial, medida como área BET, intermedia (el carbón activado Calgon F-400 presenta un área BET de $998 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [19] y el hollín $89 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [20]), donde la mayor parte del desarrollo superficial es debido al área externa, entendiéndose como tal la debida a macro y mesoporos. Comparando ambos sólidos, se pudo observar que las nanofibras presentan una superficie ligeramente mayor que los nanotubos, aunque el volumen de microporos de éstos es mayor.

Se aplicó el método BJH [21] para determinar la distribución de tamaños de poro (Figura 5-5). Se observó que ambos materiales presentan una distribución centrada en el intervalo de los mesoporos (2.8 nm para nanotubos y 3.6 nm para nanofibras).

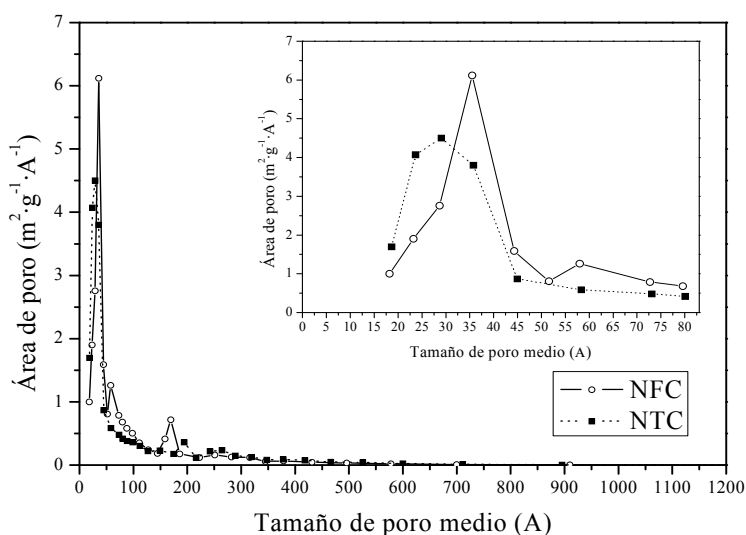


Figura 5-5. Distribución de tamaño de poro de NFC y NTC.

En los análisis de DRX se pudo observar en ambas muestras los picos (002) y (100), característicos de la estructura del grafito, correspondiente a la periodicidad entre

láminas de grafeno [22-23]. En los nanotubos de carbón el espaciado entre capas d_{002} se determinó con un valor de 3.6 Å. En literatura está descrito que este espaciado puede variar de 3.4 a 3.9 Å dependiendo del diámetro del tubo: los tubos de menor diámetro, tienen mayor espaciado. Esta correlación se atribuye a que la alta curvatura en los tubos menores, provoca mayores fuerzas de repulsión dentro del tubo [24]

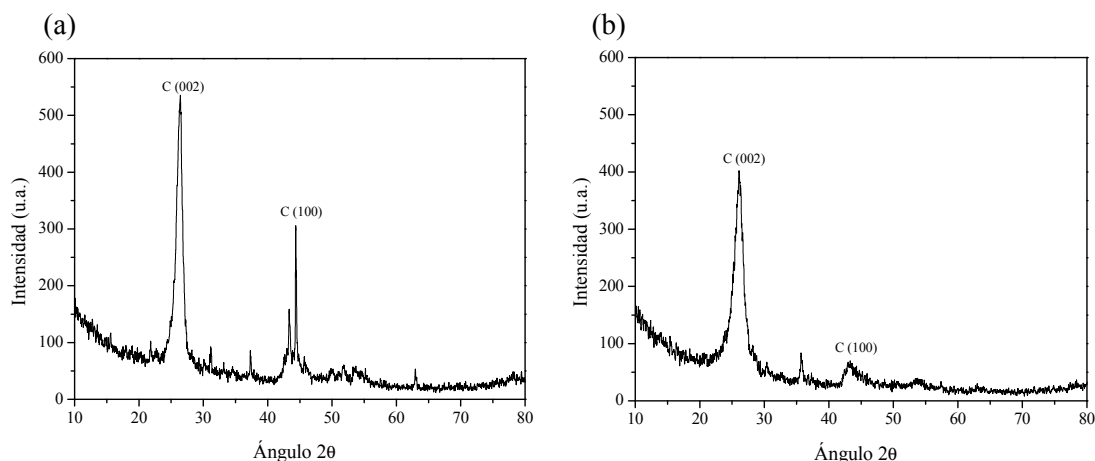


Figura 5-6. Análisis DRX (a) NFC y (b) NTC.

iii. Comportamiento térmico.

La estabilidad térmica de los materiales en atmósfera inerte se determinó a través de los análisis termogravimétricos (Figura 5-7):

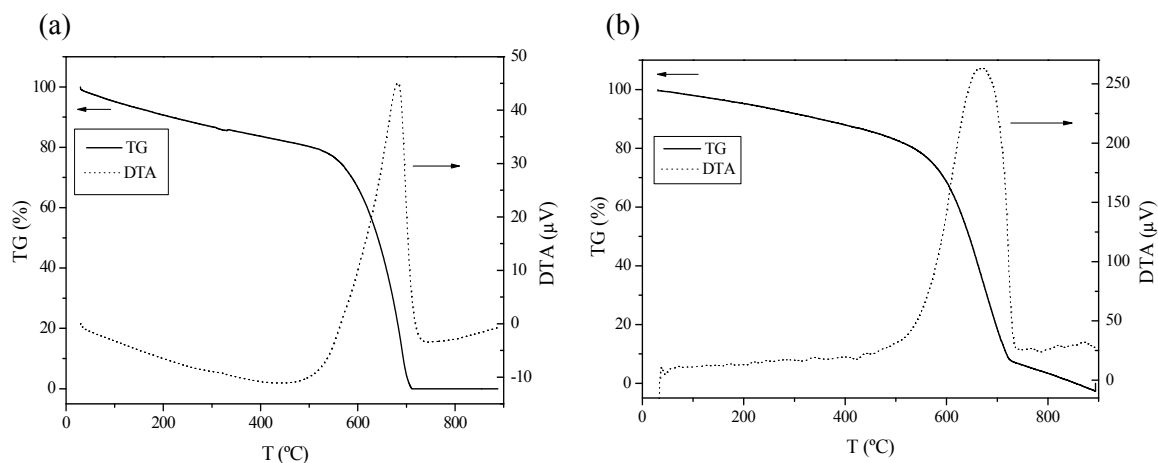


Figura 5-7. Análisis termogravimétricos de (a) NFC y (b) NTC.

Como se muestra en la Figura 5-7, los nanotubos de carbón presentan un grado de humedad del 2 % y las nanofibras 5 %. Asimismo, ambos son bastante estables hasta aproximadamente 450 °C donde comienza la degradación del material carbonoso, lo que se traduce en un pico de DTA muy acentuado y exotérmico.

iv. *Química superficial.*

Los resultados de dichos análisis se muestran en gráficos acompañados por la identificación de los picos más representativos, sugiriendo que ambos materiales tienen una superficie típicamente carbonosa.

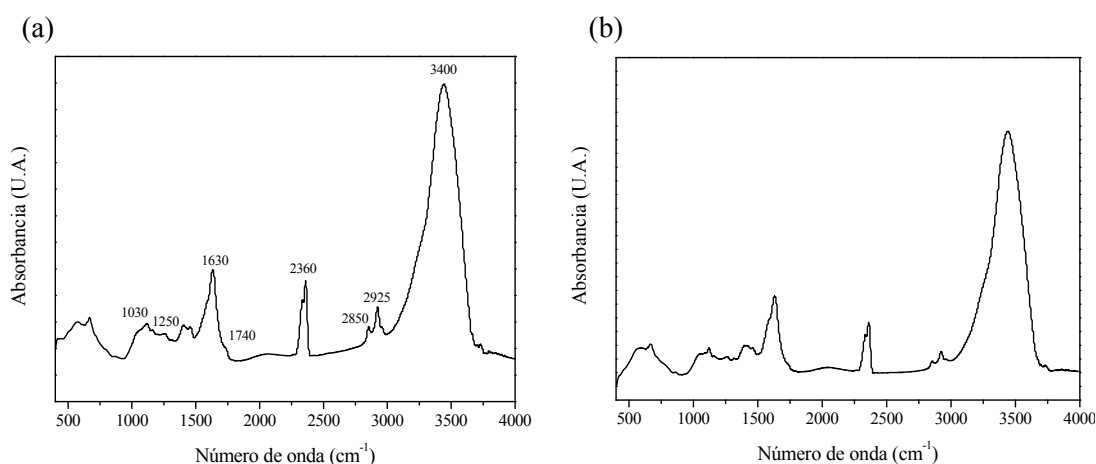


Figura 5-8. Análisis FTIR de (a) NFC y (b) NTC.

Si se analiza la Figura 5-8, de mayor a menor número de onda, el primer pico que aparece es a 3400 cm^{-1} y corresponde a grupos hidroxilo del agua adsorbida en el material. A continuación se observan sendos picos a 2925 y 2850 cm^{-1} relacionados con vibraciones de los enlaces C-Hx. El pico a 2360 cm^{-1} corresponde a los enlaces C-O, mientras que el que aparece a 1740 cm^{-1} a dobles enlaces C=O de grupos cetona y carbonilo. El pico a 1250 cm^{-1} informa de la existencia de enlaces C-N mientras que el que aparece a 1030 cm^{-1} está relacionado con enlaces Si-O [12, 25-26].

El espectro de infrarrojo de los nanotubos presenta los mismos picos que el de las nanofibras, a pesar de que la intensidad de los picos es diferente. No es posible comparar cuantitativamente los grupos funcionales de cada tipo presentes en ambos materiales debido a las limitaciones intrínsecas de la propia técnica.

Por tanto, se puede afirmar que de manera cualitativa, la química superficial de los nanotubos y las nanofibras de carbón es muy similar.

El punto isoeléctrico de ambos materiales (pH_{PZC}) es muy parecido, indicando además que tanto las nanofibras como los nanotubos tienen un carácter ligeramente básico. En la Figura 5-9 se muestra un esquema de cómo se modifican los grupos funcionales de una superficie carbonosa en función del pH del medio.

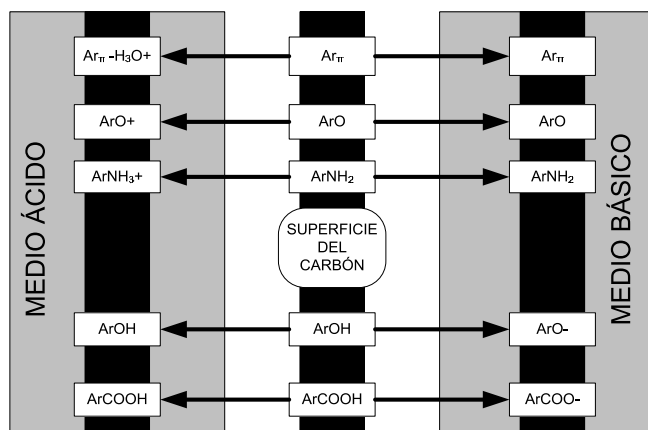


Tabla 5-3. pH_{PZC} de NFC y NTC.

Adsorbente	pH_{PZC}
Nanofibras	7.9
Nanotubos	7.8

Figura 5-9. Representación macroscópica de las características de la química superficial del carbono.

II. Experimentos de adsorción.

i. Equilibrio de adsorción. Resultados experimentales.

a. Tiempo de equilibrio.

Como ya ha sido descrito en el Procedimiento Experimental, en primer lugar se determinó el tiempo de equilibrio.

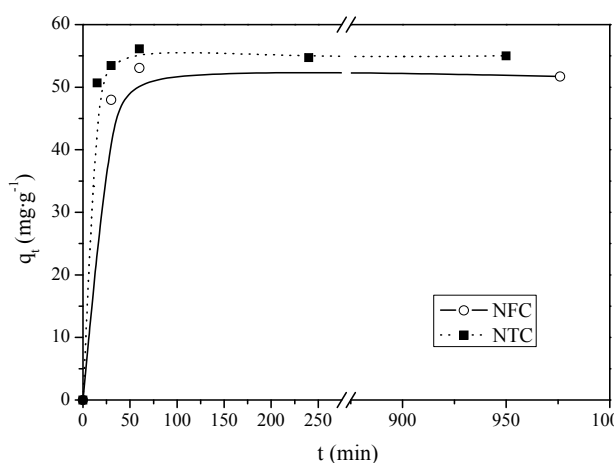


Figura 5-10. Evolución de la capacidad de adsorción de MB sobre NFC y NTC.

Como se puede ver en la Figura 5-10, la evolución la capacidad de adsorción de MB sobre nanofibras y nanotubos indica que se trata de un proceso de adsorción muy rápido, alcanzándose el equilibrio en tiempos inferiores a 100 minutos, para ambos adsorbentes y en las condiciones experimentales indicadas en la Tabla 5-1. No se observan diferencias significativas entre las curvas cinéticas de ambos materiales. Debido a la rapidez con que se desarrolla el proceso no ha sido posible estudiar la cinética de un modo exhaustivo.

El proceso de adsorción resulta ser mucho más rápido que el de estos mismos colorantes sobre carbón activado, lo que es atribuible al menor tamaño de partícula de los materiales nanocarbonosos frente al carbón activado granular empleado, y a las diferencias en la estructura porosa, ya que el GAC es eminentemente microporoso en tanto en que las nanofibras y nanotubos de carbón son mesoporosos.

Para los experimentos siguientes se fijó un tiempo mínimo de operación de **200 minutos**.

b. Influencia del pH sobre q_e .

Se observó cómo el pH de la disolución es uno de los factores que más afectan a la capacidad de adsorción. Por tanto, se analizó el efecto de esta variable sobre los procesos de adsorción de MB y OII sobre nanofibras y nanotubos.

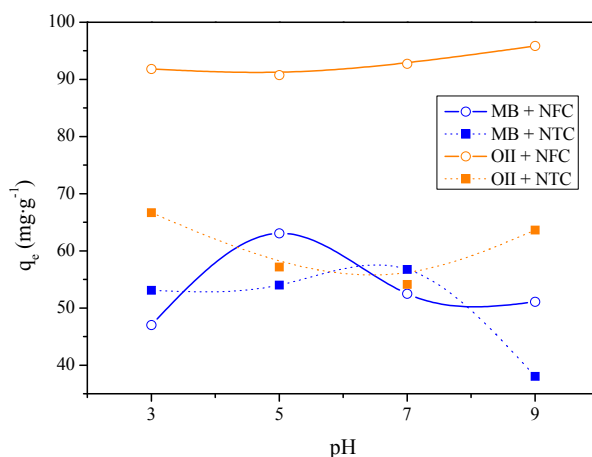


Figura 5-11. Influencia del pH sobre q_e .

La Figura 5-11 muestra cómo varía la capacidad de adsorción con el pH de la disolución de colorante. La química superficial de los materiales nanocarbonosos es compleja (Figura 5-9) y en su superficie se pueden encontrar grupos funcionales tales como carboxilos, carbonilos, lactonas, hidroxilos... La carga eléctrica de estos materiales depende del pH, que está relacionado con el grado de ionización de los

grupos funcionales superficiales, con el punto isoeléctrico. Al estudiar los puntos isoeléctricos de los adsorbentes (Tabla 5-3), ambos materiales deberían presentar carga positiva a $\text{pH} < 7$ y negativa a $\text{pH} > 8$; conociendo los pK_a de los colorantes, el MB presenta carga positiva en todo el intervalo de pH estudiados, mientras que el OII se presenta en forma aniónica, esto es, carga negativa.

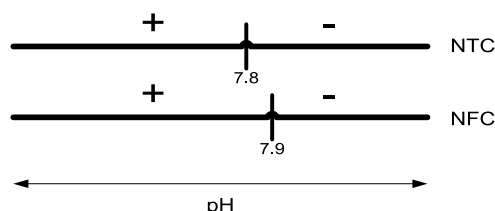


Figura 5-12. Carga de los sólidos en función del pH.

Por tanto, vista la distribución de cargas, si fueran las fuerzas electrostáticas las determinantes del proceso, la adsorción de MB debería ser máxima a $\text{pH}=9$ y la de OII a $\text{pH}=3$. Sin embargo, esto no es lo que se observa en la Figura 5-11, lo que indica la acción de otros efectos. No obstante, hay que remarcar que las variaciones no son muy importantes, sobre todo en el caso del OII (inferiores al 10 %).

Los experimentos siguientes se realizaron para cada par adsorbente-adsorbato al valor de pH que maximiza la capacidad de adsorción:

Tabla 5-4. pH experimental que maximiza q_e para los sistemas de adsorción de MB y OII sobre NFC y NTC.

Adsorbente	MB	OII
Nanofibras	5	9
Nanotubos	7	3

c. Modificación superficial de los nanotubos. Efecto sobre q_e .

Con el fin de mejorar la capacidad de adsorción se modificó la superficie de los nanotubos [27]. Experimentalmente se observa como los nanotubos presentan carácter hidrófobo con una baja mojabilidad (tienden a flotar sobre la superficie de la disolución y a adherirse a cualquier superficie sólida seca con la que entren en contacto). Para ello, se someten a diferentes tratamientos superficiales de activación química.

Los tratamientos de oxidación suaves a menudo se utilizan para introducir grupos funcionales oxigenados que mejoran la mojabilidad de los materiales frente a

disolventes polares, por ejemplo agua. Sin embargo, es necesario llevar a cabo estos tratamientos de manera controlada para no dañar la estructura porosa de los mismos.

Los procesos de oxidación actúan uniformemente a lo largo de las fibras o de los tubos; sin embargo, los defectos en las capas de grafeno favorecen la oxidación [28-29]. En general, la oxidación con ácidos concentrados provoca la formación de grupos hidroxilos y carbonilos.

En este trabajo se llevaron a cabo varios tipos de tratamientos: ácidos, con HCl [30] y HNO₃ [31], con NaOH [32] y con agua Milli-Q, cuyos efectos se muestran en la Figura 5-13.

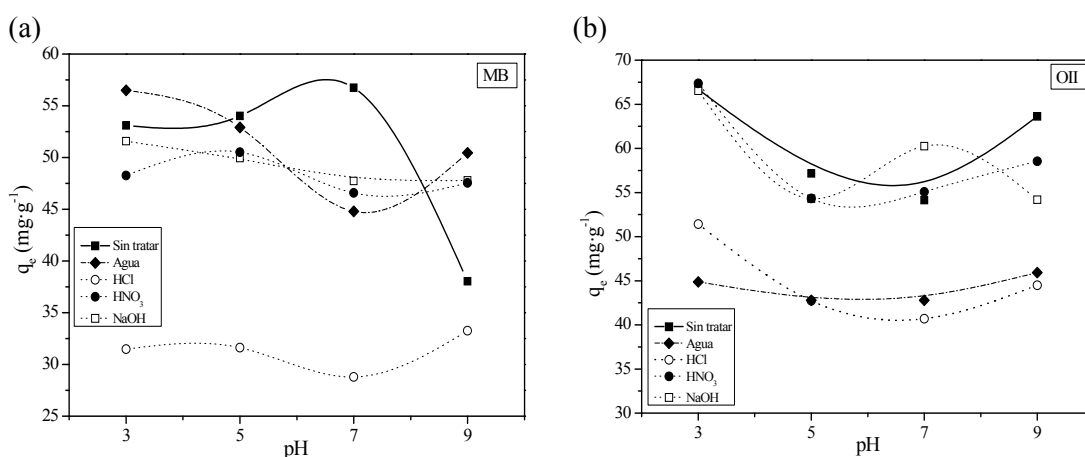


Figura 5-13. Efectos de las modificaciones superficiales de NFC sobre q_e de (a) MB y (b) OII.

En general se puede observar que todos los tratamientos ensayados condujeron a una disminución de la capacidad de adsorción de ambos colorantes. La disminución de la capacidad de adsorción, sobre todo de los nanotubos lavados con HCl y los lavados con agua en el caso de la adsorción de OII, no pudo ser justificada por cambios en la química superficial de los nanotubos (Figura 5-14). Además, resultó llamativo el efecto que tiene el lavado con agua sobre la capacidad de adsorción de los nanotubos sobre el OII disminuyendo significativamente q_e .

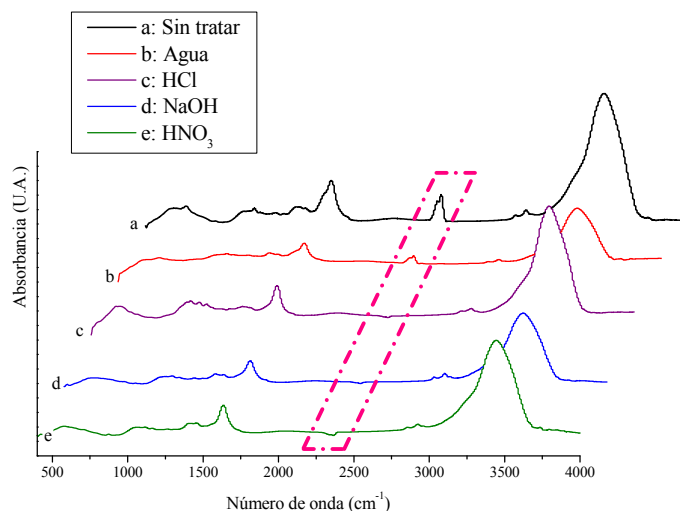


Figura 5-14. FTIR comparativo de los NTC tras los tratamientos.

La diferencia fundamental entre las cinco series de espectros es el pico a 2360 cm^{-1} , que corresponde a los enlaces C-O y desaparece en los materiales tratados tanto con ácidos como con bases. Los FTIR de los nanotubos sin tratar y el de los lavados con agua son exactamente iguales. La desaparición del pico correspondiente a los enlaces C-O hace pensar que los tratamientos que pretendían introducir grupos funcionales oxigenados sobre la superficie del carbón, no sólo no lo logran sino que consiguen el efecto contrario.

Los análisis de porosimetría de N_2 mostraron que los nanotubos cuya estructura porosa sufre un cambio más drástico son aquellos que han sido tratados con HCl. El tratamiento con HCl supuso reducir en aproximadamente un 40 % la superficie total del sólido, afectando no sólo a los poros más grandes sino también a los microporos (Tabla 5-5)

Tabla 5-5. Propiedades texturales de los NTC modificados.

Tratamiento	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	C	r^2	S_{ext} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	$V_{\text{microporos}}$ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	r^2
Agua	159	148	0.99996	144	0.0060	0.9996
HCl	101	120	0.99999	94	0.0003	0.9999
HNO_3	171	162.8	0.99998	151	0.0082	0.9999
NaOH	172	153.7	0.99998	154	0.0074	0.9997

Ninguno de los tratamientos ensayados mejoró de manera significativa la capacidad de adsorción de ninguno de los colorantes, por lo que el estudio se continuó con el material sin tratar.

d. Influencia de la temperatura sobre q_e . Isotermas de adsorción.

Se obtuvieron las isotermas de adsorción a tres temperaturas (30, 40 y 65 °C), cuyos resultados se recogen en la Figura 5-15 y la Figura 5-16.

En primer lugar, cabe destacar que en todos los casos, las isotermas fueron de tipo H, sugiriendo una gran afinidad de los adsorbentes por los adsorbatos. Es característico de este tipo de isotermas una rápida subida de la capacidad de adsorción a bajas concentraciones de equilibrio, para a continuación estabilizarse, en un valor constante o meseta, propio de los sistemas donde la adsorción transcurre en forma de monocapa.

La Figura 5-15 muestra las isotermas de adsorción de MB sobre los adsorbentes nanocarbonosos en estudio. Se observó como en ambos casos, un aumento de la temperatura condujo a disminuciones de la capacidad de adsorción, revelándose el proceso como exotérmico. Experimentalmente se pudo observar cómo el efecto de la temperatura es mucho más acentuado en el caso de los nanotubos que en las nanofibras.

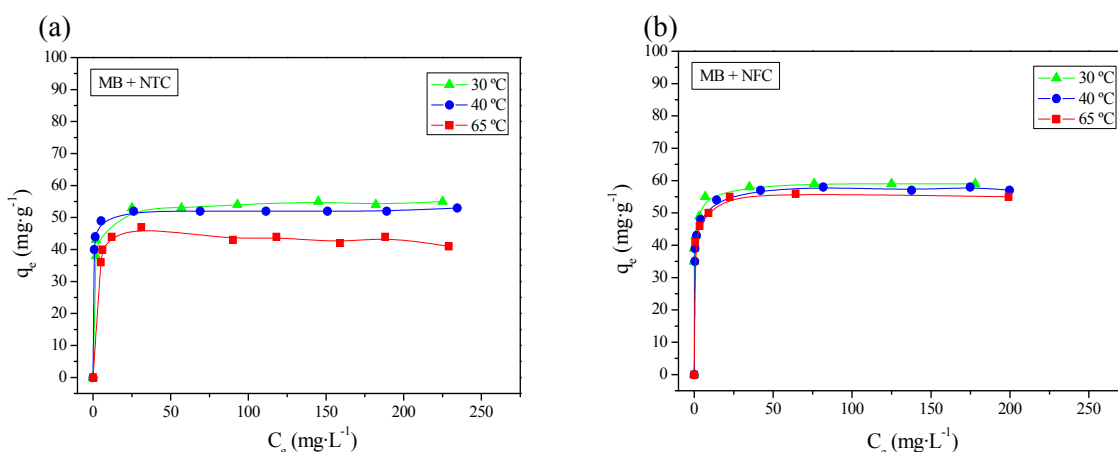


Figura 5-15. Isotermas de adsorción de MB sobre (a) NTC y (b) NFC.

De forma similar, la Figura 5-16 muestra las isotermas de adsorción de OII sobre (a) nanotubos y (b) nanofibras, observándose de nuevo que el efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción fue mucho más acentuado en el caso de los nanotubos, siendo exotérmico en el caso de éstos y resultando despreciable el efecto de la temperatura sobre el sistema nanofibras-OII.

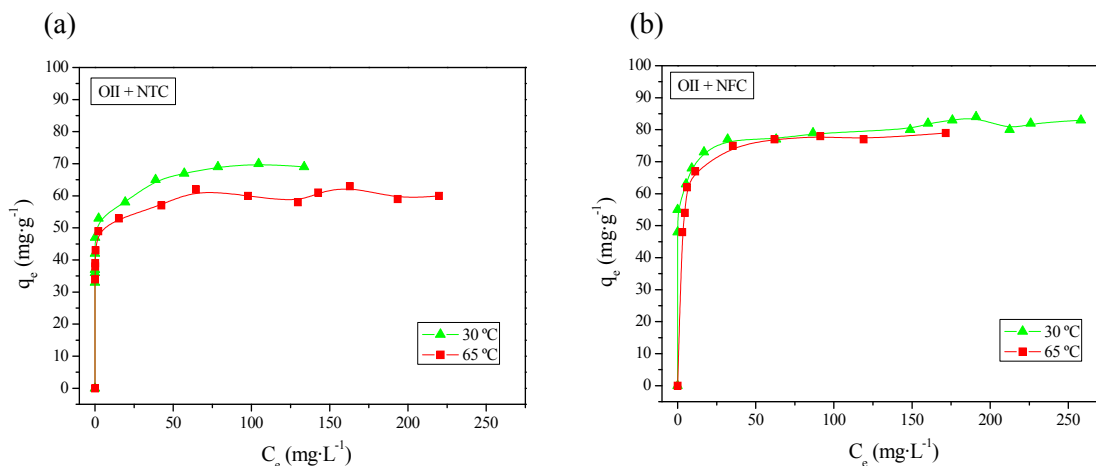


Figura 5-16. Isotermas de adsorción de OII sobre (a) NTC y (b) NFC.

La capacidad de adsorción MB sobre nanotubos de carbono es similar a la encontrada en bibliografía [14], que muestra una capacidad de adsorción de aproximadamente $35 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a $T=30 \text{ }^{\circ}\text{C}$; sin embargo, la tendencia que Yao y col [14] presentan de la capacidad de adsorción con la temperatura es la contraria a la observada en este estudio.

La Figura 5-17 muestra la comparativa de los sistemas estudiados a $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Se observó que la capacidad de adsorción de las nanofibras fue mayor que la de los nanotubos. Esta diferencia puede ser debida a la mayor superficie específica de aquéllas. Además, ambos materiales carbonosos presentan mayor capacidad de adsorción de OII que de MB.

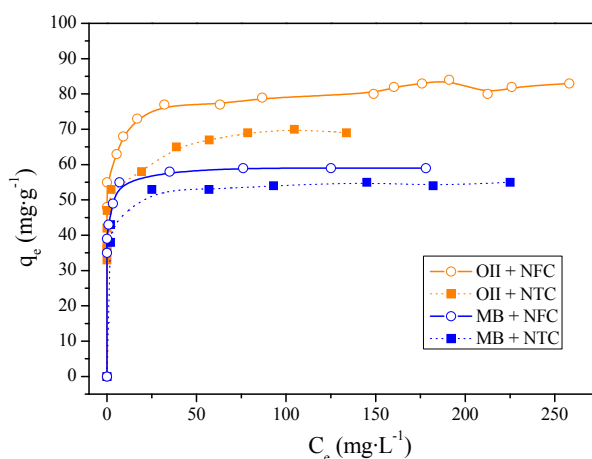


Figura 5-17. Isotermas de adsorción de colorantes sobre NTC y NFC a $T=30 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

La Figura 5-18 y la Figura 5-19 muestran esquemáticamente las posibles configuraciones de adsorción sobre cada material en función de su estructura. Los

nanotubos presentan espacio entre las capas de grafeno y este espaciado es suficiente para que penetren los colorantes mientras que las nanofibras son materiales macizos:

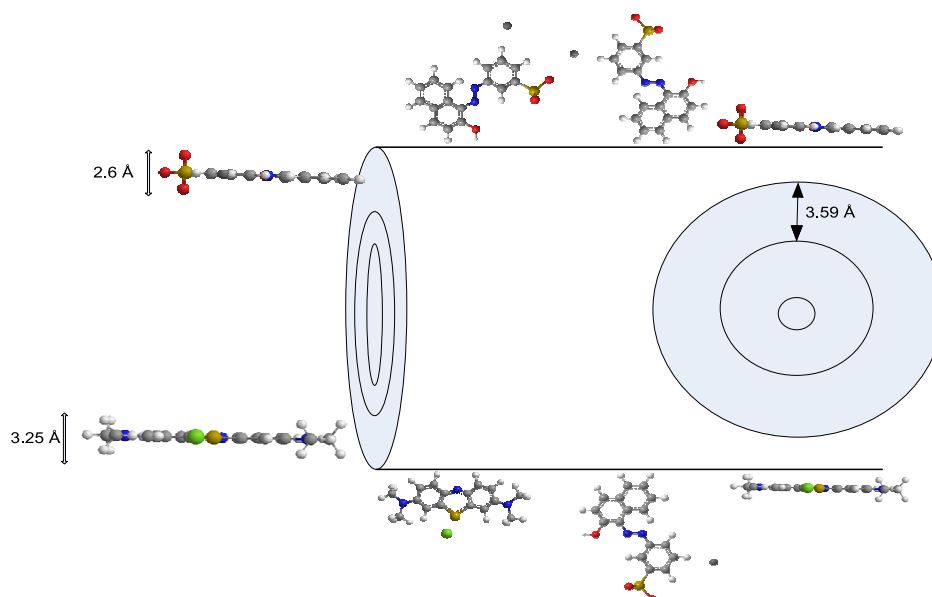


Figura 5-18. Posibles configuraciones de la adsorción de los colorantes sobre NTC.

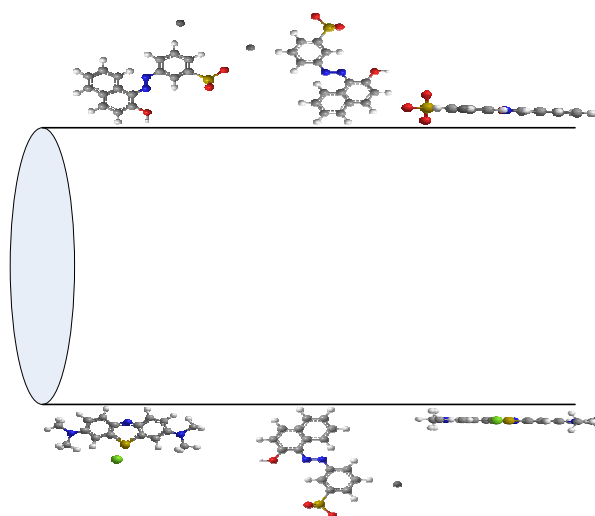


Figura 5-19. Posibles configuraciones de la adsorción de los colorantes sobre NFC.

Con el fin de comparar de manera sucinta la capacidad de adsorción de diferentes materiales carbonosos, en la Tabla 5-6 se presentan las capacidades de adsorción de ambos colorantes sobre F-400, nanofibras y nanotubos de carbón y la superficie específica:

Tabla 5-6. Capacidades de equilibrio para diferentes sistemas adsorbato-adsorbente a T=30°C.

Adsorbente	$q_{e,MB} (mg \cdot g^{-1})$	$q_{e,OII} (mg \cdot g^{-1})$
F-400 [19]	500	390
Nanofibras	60	83
Nanotubos	55	70

Es evidente que el carbón activado presenta capacidades de adsorción mucho más elevadas que las nanofibras y los nanotubos, y esto puede ser debido a su mayor superficie específica. Por tanto se calcularon las relaciones q_e/S_{BET} para poder estudiar de manera cuantitativa la relación entre la capacidad de adsorción y la superficie específica:

Tabla 5-7. Relación capacidad de adsorción/superficie específica para los sistemas de adsorción de MB y OII sobre F-400, NFC y NTC.

Adsorbente	$S_{BET} (m^2 \cdot g^{-1})$	$q_{e,MB}/S_{BET} (mg \cdot m^{-2})$	$q_{e,OII}/S_{BET} (mg \cdot m^{-2})$
F-400 [19]	998	0.50	0.39
Nanofibras	199	0.30	0.42
Nanotubos	162	0.34	0.43

En la Tabla 5-7 se pudo observar cómo al dividir la capacidad de adsorción de ambos adsorbatos en cada adsorbente entre la superficie específica de dicho adsorbente, estas relaciones son muy similares en todos los sistemas, indicando que las diferencias en las q_e son debidas principalmente a la superficie específica, ya que las químicas superficiales de los tres materiales carbonosos son muy parecidas (Figura 5-8).

ii. Modelado del equilibrio de adsorción.

Para poder describir el equilibrio de adsorción en términos comparables a otros sistemas es necesario recurrir al modelado de las isothermas. Se emplearon cuatro modelos: Langmuir, Freundlich y finalmente Toth y Sips (para poder tener en cuenta las heterogeneidades del sistema).

Tabla 5-8. Parámetros de la ecuación de Langmuir y Freundlich.

Adsorbente	Colorante	T (°C)	Langmuir			Freundlich		
			q_{sat} (mg·g ⁻¹)	b (L·mg ⁻¹)	r^2	k_F (L·g ⁻¹)	n_F	r^2
NFC	MB	30	55	53	0.9278	45	17	0.9880
		40	56	4.0	0.9769	41	15	0.9801
		65	51	33	0.9474	401	13	0.9672
	OII	30	78	51	0.9319	61	18	0.9915
		65	79	0.5	0.9319	48	10	0.9749
NTC	MB	30	54	1.1	0.9741	37	13	0.9811
		40	52	4.0	0.9992	43	26	0.9889
		65	44	1.4	0.9759	39	49	0.9623
	OII	30	63	45	0.8905	47	12	0.9425
		65	59	9.8	0.9720	41	13	0.9247

Tabla 5-9. Parámetros de la ecuación de Toth.

Adsorbente	Colorante	T (°C)	Toth			
			k_T (mg·g ⁻¹)	a_T (mg·L ⁻¹)	t	r^2
NFC	MB	30	96	0.07	0.1	0.9917
		40	61	0.2	0.4	0.9976
		65	62	0.1	0.3	0.9956
	OII	30	203	0.06	0.1	0.9901
		65	79	2	1	0.9982
NTC	MB	30	62	0.2	0.3	0.9861
		40	53	0.2	0.8	0.9996
		65	32	0.02	0.1	0.9615
	OII	30	68	0.08	0.4	0.9644
		65	60	0.127	0.6	0.9833

Tabla 5-10. Parámetros de la ecuación de Sips.

Adsorbente	Colorante	T (°C)	Sips			
			$q_{\text{sat}} (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$b (\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	n	r^2
NFC	MB	30	77	12	6.0	0.9919
		40	61	6.1	2.2	0.9978
		65	61	13	3.0	0.9956
	OII	30	140	0.12	9.3	0.9900
		65	79	0.50	0.98	0.9982
NTC	MB	30	61	1.6	2.6	0.9863
		40	53	5.4	1.2	0.9996
		65	54	0.27	0.20	0.9871
	OII	30	67	33	2.0	0.9610
		65	60	11	1.5	0.9814

El valor del parámetro n_F de Freundlich (Tabla 5-8) es mayor que 1 en todos los casos, indicando que la adsorción de MB y OII es favorable sobre ambos adsorbentes [33]. Si se comparan los coeficientes de correlación de los modelos presentados en las Tablas 5-8 a 5-10, como era de esperar los modelos de tres parámetros (Toth y Sips) ajustaron mejor los datos experimentales que los modelos más sencillos. Tanto el modelo de Toth como el de Sips presentan una complejidad matemática parecida (ver capítulo *Introducción*) y ambos modelos tienen en cuenta heterogeneidades en la superficie del sólido.

A continuación se muestra a modo de ejemplo la representación gráfica de los ajustes para la adsorción de MB y OII sobre nanotubos a 30 °C.

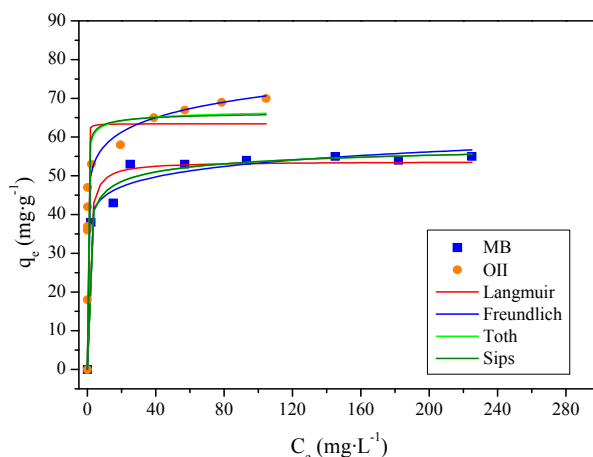


Figura 5-20. Ajustes a modelos de isoterma de los datos del equilibrio de adsorción de MB y OII sobre NTC a T=30 °C.

En la Figura 5-20 se observa una gran diferencia entre la isoterma de MB y la de OII. Mientras que los datos de la primera, hacen suponer que se ha completado la monocapa, la forma de la segunda indica que ésta se encuentra incompleta. Por lo tanto, los modelos que predicen una capacidad finita o de saturación, ajustan mejor los datos de equilibrio de adsorción de MB sobre nanofibras, mientras que Freundlich, que no considera límites de la capacidad, reproduce mucho mejor la isoterma incompleta de OII sobre nanotubos a 30 °C. Asimismo, gráficamente queda de manifiesto que los modelos de Toth y de Sips ajustan de manera muy similar los datos experimentales, no observándose diferencias entre ambos sino todo lo contrario: las líneas de representación de ambos modelos se superponen.

iii. Termodinámica del proceso de adsorción.

De manera cualitativa, se puede afirmar que todos los procesos de adsorción de los sistemas adsorbato-adsorbente en este capítulo son exotérmicos, que se ven desfavorecidos, desde el punto de vista de las capacidades en el equilibrio, por la temperatura. Por lo tanto, el valor de ΔH_0 será negativo [14]. Asimismo el valor de ΔG_0 , también lo será ya que se trata de procesos favorables, como se ha indicado al estudiar los valores del parámetro n_F de Freundlich (Tabla 5-8).

4. Conclusiones.

- La caracterización de los sólidos permite colegir las siguientes conclusiones:
 - La microscopía electrónica de barrido muestra que se trata de materiales filiformes, siendo las nanofibras de mayor diámetro que los nanotubos.

- Las isothermas de adsorción de nitrógeno indican que se trata de materiales mesoporosos, con superficies BET de $199 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ las nanofibras y $162 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ los nanotubos. Sin embargo, el volumen de microporos de los nanotubos es mayor que el de las nanofibras.
- Los análisis de FTIR determinan que ambos materiales carbonosos presentan químicas superficiales muy parecidas.
- Los experimentos de adsorción realizados revelan que se trata de procesos de adsorción rápidos que requieren bajos tiempos para alcanzar el equilibrio.
- Las capacidades de adsorción en el equilibrio varían de la siguiente forma decreciente: $q_{e \text{ NFC+OII}} > q_{e \text{ NTC+OII}} > q_{e \text{ NFC+MB}} > q_{e \text{ NTC+MB}}$.
- En cuanto al efecto que tiene la temperatura sobre la capacidad de adsorción, resulta mucho más acentuado cuando se emplean nanotubos como adsorbente que cuando son las nanofibras el sólido en el sistema. No obstante, se observa experimentalmente que un aumento de la temperatura conduce a la disminución de las capacidades de adsorción.
- Los tratamientos ensayados de activación de los nanotubos de carbón no tienen ningún efecto positivo sobre la capacidad de adsorción de los colorantes.
- Los modelos de equilibrio de Toth y Sips ajustan correctamente los resultados experimentales de adsorción.
- Aunque los parámetros termodinámicos no se han podido estimar se puede afirmar que los procesos de adsorción de *MB* y *OII* sobre nanofibras y nanotubos de carbón son procesos exotérmicos y favorables.

5. Bibliografía.

1. Louis, B., y col., *Advances in the Use of Carbon Nanomaterials in Catalysis*, in *Ordered Porous Solids*, V. Valentin, M. Svetlana, and T. Michael, Editors. 2009, Elsevier: Amsterdam. p. 621-649.
2. Hove, M.A.V., *Atomic-scale structure: From surfaces to nanomaterials*. Surface Science, 2009. **603**(10-12): p. 1301-1305.

3. Köhler, A.R., y col., *Studying the potential release of carbon nanotubes throughout the application life cycle*. Journal of Cleaner Production. **16**(8-9): p. 927-937.
4. Sánchez, M., y col., *Characterization of carbon nanofiber/epoxy nanocomposites by the nanoindentation technique*. Composites Part B: Engineering, 2011. **42**(4): p. 638-644.
5. Li, P., y col., *Characterization of carbon nanofiber composites synthesized by shaping process*. Carbon, 2005. **43**(13): p. 2701-2710.
6. Díaz, E., M. León, and S. Ordóñez, *Hydrogen adsorption on Pd-modified carbon nanofibres: Influence of CNF surface chemistry and impregnation procedure*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(10): p. 4576-4581.
7. D'Elia, L.F., y col., *A comparative study of hydrogen uptake features of Co, Ni and Pd modified nanofibres and activated carbon*. International Journal of Hydrogen Energy, 2009. **34**(4): p. 1958-1964.
8. Blackman, J.M., y col., *Activation of carbon nanofibres for hydrogen storage*. Carbon, 2006. **44**(8): p. 1376-1385.
9. Chiang, Y.-C. and P.-Y. Wu, *Adsorption equilibrium of sulfur hexafluoride on multi-walled carbon nanotubes*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **178**(1-3): p. 729-738.
10. Denis, P.A. and F. Iribarne, *Thiophene adsorption on Single Wall Carbon Nanotubes and graphene*. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2010. **957**(1-3): p. 114-119.
11. Girão, E.C., y col., *Nicotine adsorption on single wall carbon nanotubes*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **184**(1-3): p. 678-683.
12. Chen, G.-C., y col., *Adsorption of 2,4,6-trichlorophenol by multi-walled carbon nanotubes as affected by Cu(II)*. Water Research, 2009. **43**(9): p. 2409-2418.
13. Sheng, G., y col., *Adsorption of copper(II) on multiwalled carbon nanotubes in the absence and presence of humic or fulvic acids*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **178**(1-3): p. 333-340.
14. Yao, Y., y col., *Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes*. Bioresource Technology, 2010. **101**(9): p. 3040-3046.
15. Yao, Y., y col., *Equilibrium and kinetic studies of methyl orange adsorption on multiwalled carbon nanotubes*. Chemical Engineering Journal, 2011. **In Press, Corrected Proof**.
16. Mishra, A.K., T. Arockiadoss, and S. Ramaprabhu, *Study of removal of azo dye by functionalized multi walled carbon nanotubes*. Chemical Engineering Journal, 2010. **162**(3): p. 1026-1034.

17. Moreno-Castilla, C., *Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials*. Carbon, 2004. **42**(1): p. 83-94.
18. Cheung, C.L., y col., *Diameter-Controlled Synthesis of Carbon Nanotubes*. The Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(10): p. 2429-2433.
19. Rodríguez, A., y col., *Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: Equilibrium and kinetics*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **172**(2-3): p. 1311-1320.
20. Hammes, K., y col., *Characterisation and evaluation of reference materials for black carbon analysis using elemental composition, colour, BET surface area and ¹³C NMR spectroscopy*. Applied Geochemistry, 2008. **23**(8): p. 2113-2122.
21. Zhang, C., X. Lu, and A. Gu, *The characterization of carbon nanofibres based on N₂ adsorption isotherms at 77K*, in *Proceedings of the Twentieth International Cryogenic Engineering Conference (ICEC20)*, Z. Liang, L. Liangzhen, and C. Guobang, Editors. 2005, Elsevier Science: Oxford. p. 873-876.
22. Kiang, C.H., y col., *Size Effects in Carbon Nanotubes*. Physical Review Letters, 1998. **81**(9): p. 1869.
23. Rodríguez, A., y col., *Adsorption of dyes on carbon nanomaterials from aqueous solutions*. Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 2010. **45**(12): p. 1642 - 1653.
24. Singh, D.K., P.K. Iyer, and P.K. Giri, *Diameter dependence of interwall separation and strain in multiwalled carbon nanotubes probed by X-ray diffraction and Raman scattering studies*. Diamond and Related Materials, 2010. **19**(10): p. 1281-1288.
25. Misra, A., y col., *FTIR studies of nitrogen doped carbon nanotubes*. Diamond and Related Materials. **15**(2-3): p. 385-388.
26. Tamayo-Ariztondo, J., y col., *Effect of heat treatment of carbon nanofibres on electroless copper deposition*. Composites Science and Technology, 2010. **70**(16): p. 2269-2275.
27. Jiang, Q. and Y. Zhao, *Effects of activation conditions on BET specific surface area of activated carbon nanotubes*. Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **76**(1-3): p. 215-219.
28. Grimsdale, A.C. and K. Mullen, *The chemistry of organic nanomaterials*. Angewandte Chemie (International ed. in English), 2005. **44**(35): p. 5592-629.
29. Toebe, M.L., y col., *The influence of oxidation on the texture and the number of oxygen-containing surface groups of carbon nanofibers*. Carbon, 2004. **42**(2): p. 307-315.

30. Rana, R.K., Y. Koltypin, and A. Gedanken, *Synthesis of carbon nanotubes from in situ generated cobalt nanoparticles and carbon monoxide*. Chemical Physics Letters, 2001. **344**(3-4): p. 256-262.
31. Liu, R.-M., y col., *Growth of carbon nanotubes and nanowires using selected catalysts*. Thin Solid Films, 2002. **420-421**: p. 145-150.
32. Zhao, N., y col., *Physical activation and characterization of multi-walled carbon nanotubes catalytically synthesized from methane*. Materials Letters, 2007. **61**(3): p. 681-685.
33. Chowdhury, S., y col., *Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk*. Desalination, 2011. **265**(1-3): p. 159-168.

6. Chitosan.

Palabras clave: chitosan, quitosano, quitina, biopolímero, bioadsorbente.

INTRODUCCIÓN

El Chitosan es un biopolímero de quitina, cuya fuente principal son los exoesqueletos de los mariscos. El chitosan está demostrando ser un prometedor adsorbente para la eliminación de colorantes, ya que es un material muy abundante y de bajo coste, que presenta altas capacidades de adsorción y cinéticas muy rápidas.

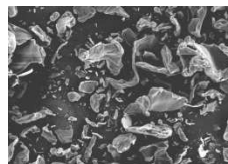
CHITOSAN

CARACTERIZACIÓN DEL ADSORBENTE

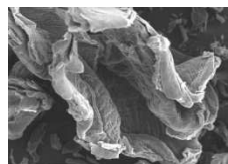
El material utilizado es chitosan de alto peso molecular suministrado por Sigma-Aldrich.

La muestra presenta alrededor de un 10 % de humedad y se mantiene estable en atmósfera inerte hasta 250 °C, hasta que se consume completamente la muestra alrededor de 600 °C

Tamaño medio de partícula: 0.1 mm.



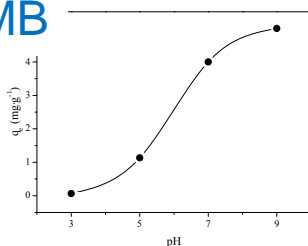
$S_{\text{especifica}}$ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	ϵ (%)
22	73



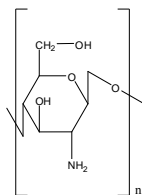
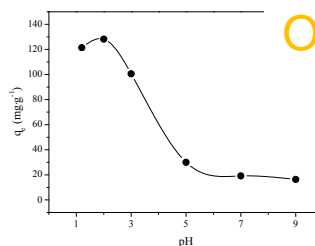
RESULTADOS EXPERIMENTALES

Influencia del pH del medio

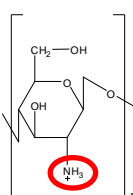
MB



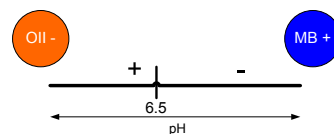
OII



$[\text{H}^+]$

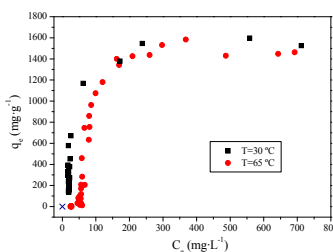


Adsorbe aniones por la estructura policatiónica del chitosan en medio ácido.



Influencia de la temperatura sobre la capacidad de adsorción.

Se emplea una disolución citrato-fosfato para tamponar el medio a pH=3.



Isotermas de adsorción tipo S



Adsorción competitiva entre el citrato y las moléculas de OII

CONCLUSIONES

A pH ácido, los grupos amino del chitosan se protonan proporcionando al biopolímero estructura de poli-catión, confiriéndole una altísima afinidad por el OII, lo que se traduce en capacidades de adsorción de OII muy elevadas,

El contenido del presente capítulo ha sido presentado en **12th Mediterranean Congress of Chemical Engineering**. (Barcelona, 2011) bajo el título *Adsorption of dyes on chitosan* (Comunicación oral).

1. Introducción.

La acumulación y concentración de contaminantes en disolución acuosa mediante el uso de materiales biológicos se denomina bioadsorción. Por ejemplo, materiales biológicos tales como el chitosan, quitina, levaduras, turba, hongos, biomasa bacteriana, son utilizados como agentes quelantes y adsorbentes para concentrar y eliminar colorantes presentes en aguas. Estos biomateriales presentan una gran variedad de grupos funcionales con capacidad para complejar colorantes y a menudo son mucho más selectivos que las tradicionales resinas de intercambio iónico y que el carbón activado, y pueden reducir los niveles colorantes hasta concentraciones de ppb [1]. La bioadsorción se presenta como un sistema nuevo, prometedor, competitivo, efectivo y barato. Entre los bioadsorbentes destacan los siguientes materiales:

Turba. La turba es un material del suelo poroso y complejo, con materia orgánica en diferentes estadios de descomposición. Se trata de un bioadsorbente relativamente barato y disponible, que contiene lignina, celulosa y ácidos húmicos como componentes principales. Estos constituyentes, especialmente la lignina y el ácido húmico, soportan grupos funcionales, tales como alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, hidróxidos fenólicos y éteres, que pueden participar en enlaces químicos con los materiales que se pretenden retener. Debido a este carácter polar, la turba se puede emplear para eliminar colorantes presentes en disolución acuosa. Sin embargo, ya que la turba sin tratar presenta poca resistencia mecánica, alta afinidad por el agua y poca estabilidad química, se debe someter a tratamientos que mejoren sus propiedades.

Tabla 6-1. Referencias bibliográficas de trabajos de adsorción de colorantes sobre turba.

Bioadsorbente	Colorante	q_m (mg·g ⁻¹)	Referencia
Turba tratada	<i>Basic Violet 14</i>	400	[2]
Turba tratada	<i>Basic Green 4</i>	350	
Turba	<i>Basic Blue 69</i>	195	[3]
Turba	<i>Acid Blue 25</i>	13	

Biomasa. La biomasa microbiana puede ser utilizada para adsorber determinados colorantes por los que presenta especial afinidad. Su empleo está aumentando debido a las ingentes cantidades que se producen de estos materiales en procesos, tales como la fermentación para producir antibióticos o enzimas. Una amplia variedad de microorganismos pueden ser empleados para decolorar aguas: algas, levaduras, bacterias y hongos.

Tabla 6-2. Referencias bibliográficas de trabajos de adsorción de colorantes sobre biomasa.

Bioadsorbente	Colorante	q_m (mg·g ⁻¹)	Referencia
Biomasa de lodos activos	<i>Basic Red 18</i>	134	[4]
	<i>Direct Yellow 12</i>	98	[5]
Levaduras	<i>Reactive Black 5</i>	88	[6]
Biomasa viva	<i>Acid Blue 29</i>	7	[7]
Biomasa de <i>Rhizopus arrhizus</i>	<i>Reactive Black 5</i>	588	[8]
Biomasa de <i>Chlorella vulgaris</i>	<i>Reactive Red</i>	556	[9]

Quitina y chitosan. Se trata de biopolímeros abundantes, renovables y biodegradables. La quitina es un mucopolisacárido que ha sido encontrado en numerosas fuentes naturales tales como crustáceos, moluscos, hongos, insectos y anélidos. Sin embargo, la quitina se obtiene con fines comerciales únicamente de crustáceos debido a la gran abundancia de exoesqueletos de estos animales que se producen como residuos en la industria alimentaria (la producción de cáscaras de crustáceos anual en el mundo asciende a 1.2 millones de toneladas [1]). Para obtener el derivado principal de la quitina, el chitosan, hay que proceder a una deacetilación parcial de la misma.

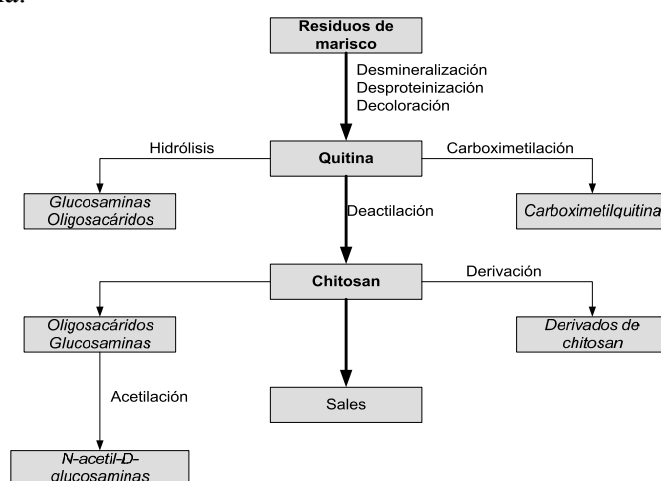


Figura 6-1. Representación simplificada de la preparación de la quitina, chitosan y sus derivados [10].

El chitosan está demostrando ser un prometedor adsorbente para la eliminación de colorantes:

Tabla 6-3. Ventajas y desventajas del chitosan y materiales derivados usados como bioadsorbentes de colorantes en disolución acuosa [10].

Ventajas	Desventajas
Biopolímero hidrofílico de bajo coste	Variabilidad en las características del polímero.
Material muy abundante	El rendimiento depende del origen, del tratamiento y del grado de acetilación
Fuente renovable	Adsorbente no poroso
No dañino para el medioambiente. Biodegradable.	Requiere tratamientos químicos para mejorar su rendimiento.
Rápida cinética de adsorción	Sensibilidad al pH.
Altas capacidades de adsorción	Limitaciones hidrodinámicas para su uso en lechos de adsorción.
Alta selectividad para decolorar disoluciones, tanto concentradas como diluidas.	Proceso no destructivo.
Bioadsorbente muy versátil. Presentación en membranas, geles, películas, inmovilizado para formar el relleno de columnas...	

Los estudios muestran que las capacidades de adsorción del chitosan para algunos colorantes son muy altas, mayores incluso que las del carbón activado:

Tabla 6-4. Referencias bibliográficas de trabajos de adsorción de colorantes sobre chitosan y derivados.

Bioadsorbente	Colorante	q_m (mg·g ⁻¹)	Referencia
Chitosan	<i>Acid Orange 12</i>	973	[11]
	<i>Acid Orange 10</i>	922	
	<i>Acid Red 73</i>	728	
	<i>Acid Red 25</i>	645	
	<i>Reactive Red 222</i>	398	[12]
		293	
"Crosslinked chitosan bead" (chitosan entrelazado en esferas)	<i>Reactive Blue 2</i>	2498	[13]
	<i>Reactive Red 2</i>	2422	
	<i>Direct Red 81</i>	2383	

Otros bioadsorbentes. El almidón es un material próximo a la celulosa, que se trata del carbohidrato más abundante de la tierra. Los almidones son mezclas de dos poliglucanos, amilopectina y amilosa, pero que conforman un único tipo de carbohidrato: celulosa. Se trata de un material ampliamente utilizado en alimentación, sin embargo cada vez se le buscan más aplicaciones fuera de la industria alimentaria [1]. Los residuos de algodón también se han empleado como bioadsorbentes de colorantes, mostrando excelentes propiedades químicas y físicas. Asimismo, resulta fácil encontrar en literatura estudios de restos vegetales empleados como bioadsorbentes de colorantes:

Tabla 6-5. Referencias bibliográficas de trabajos de adsorción de colorantes sobre otros bioadsorbentes.

Bioadsorbente	Colorante	q_m (mg·g ⁻¹)	Referencia
Materiales de base almidón	<i>Acid Blue 25</i>	249	[14]
Residuos de algodón	<i>Basic Red 2</i>	875	[15]
Cáscara de naranja	<i>Congo Red</i>	14	[16]
Tallos de girasol	<i>Congo Red</i>	38	[17]
Cáscaras de almendra	<i>Direct Red 80</i>	22	[18]
Pelo humano	<i>Basic Red 2</i>	190	[15]

2. Materiales y procedimientos.

I. Materiales.

i. Adsorbente.

El material utilizado es chitosan de alto peso molecular suministrado por Sigma-Aldrich. Se trata de un sólido en forma de copos de color blanco, que fue utilizado sin purificación ni tratamientos previos.

ii. Colorantes.

Se emplearon como adsorbatos MB (*Basic Blue 9*) y OII (*Acid Orange 7*).

II. Procedimiento experimental.

i. Caracterización del adsorbente.

La sucinta caracterización del adsorbente ha consistido en primer lugar en la obtención de imágenes de microscopía electrónica de barrido. A continuación se

analizaron la estabilidad térmica del material en una termobalanza y la estructura porosa del material, mediante dos técnicas: porosimetría de adsorción de nitrógeno a 77 K y porosimetría de intrusión de mercurio.

ii. Experimentos de adsorción.

Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo en un baño de agitación orbital con un volumen de disolución de colorante de 25 ml, como ya ha sido descrito en el capítulo *Materiales y Procedimientos*. La concentración de colorante en las muestras líquidas se analizó empleando un espectrofotómetro ultravioleta-visible: Shimadzu UV-2401 PC.

En primer lugar se estudió el tiempo de equilibrio manteniendo los valores de las variables experimentales que se muestran en la Tabla 5-1:

Tabla 6-6. Valores de las variables de operación en la determinación del tiempo de equilibrio de adsorción de MB.

Variable	Valor
T (°C)	30
pH inicial	7
C ₀ (mg·L ⁻¹)	300
W (g)	0.05

Se determinó la influencia del pH sobre la capacidad de adsorción de ambos colorantes, con un tiempo de operación superior al tiempo de equilibrio, con las mismas condiciones descritas en la Tabla 5-1 y valores de pH entre 3 y 9. Finalmente, se estudió el equilibrio de adsorción, al valor de pH óptimo según se muestra en la Tabla 6-7:

Tabla 6-7. Valores de las variables de operación en la determinación de la influencia del pH sobre la adsorción de OIL.

Variable	Valor
T (°C)	30-65
C ₀ (mg·L ⁻¹)	100-1000

3. Resultados experimentales y discusión.

I. Caracterización del adsorbente.

i. Características morfológicas y texturales.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido mostraron que el sólido empleado como adsorbente presentaba una distribución muy amplia de tamaños de partícula (Figura 6-2 (a)), forma irregular y plana (Figura 6-2 (b) y (c)), y superficie no porosa (Figura 6-2 (d)).

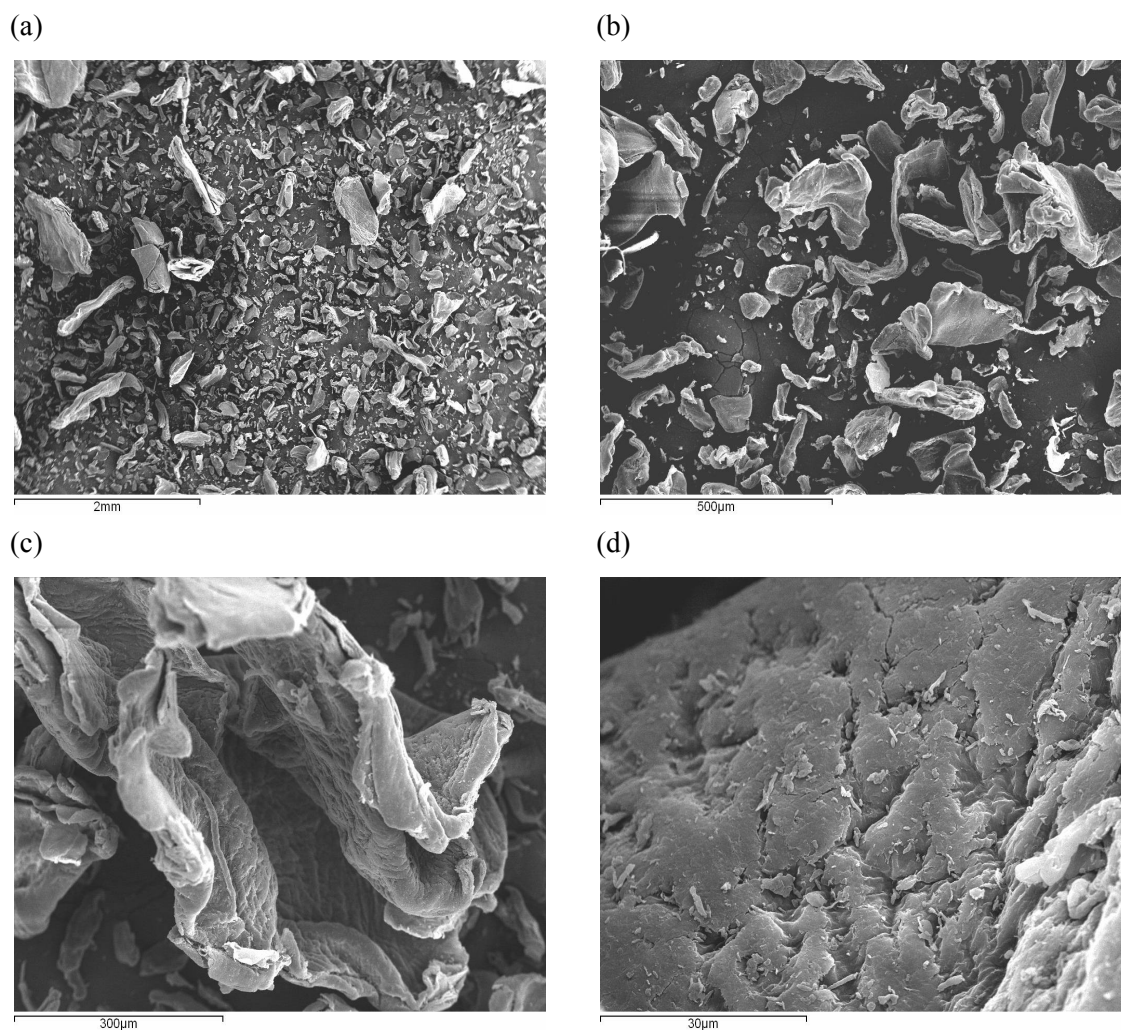


Figura 6-2. Imágenes SEM del chitosan.

El tamaño medio aritmético de distribución másica determinado por tamizado se comparó con los resultados estimados por la técnica SEM, mediante tratamiento de diferentes imágenes con el software JMicroVision. Con el valor del perímetro de cada partícula se obtuvo su diámetro equivalente y con éstos un histograma de frecuencias que permitió obtener la distribución másica de tamaño [19].

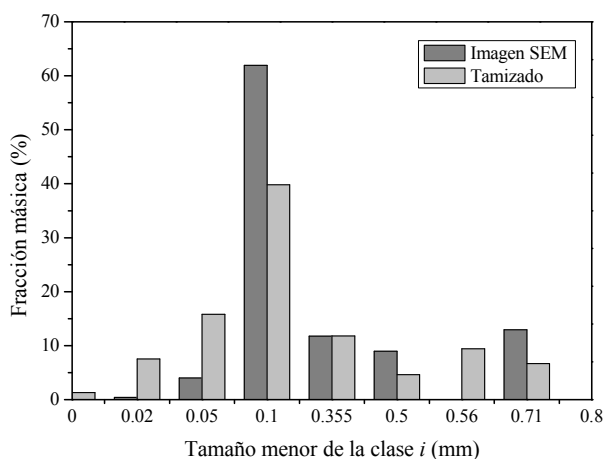


Figura 6-3. Distribución másica de las partículas de chitosan.

En la Figura 6-3 se observa como la distribución másica obtenida por ambas técnicas fue similar, siendo la moda 0.1 mm.

No fue posible llevar a cabo análisis de adsorción de N_2 a 77 debido probablemente a la baja superficie específica del material (los datos encontrados en bibliografía la sitúan en torno a $13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [12]). Para analizar superficies específicas de estas magnitudes es necesario recurrir a otros gases adsorbibles, como kriptón en lugar de nitrógeno.

Para conocer datos sobre la estructura porosa del material se lleva a cabo una porosimetría de intrusión de mercurio, obteniéndose las siguientes propiedades:

Tabla 6-8. Caracterización textural del chitosan.

$S_{\text{específica}}$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	ϵ (%)	$\rho_{\text{partícula}}$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	ρ_{aparente} ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
22	73	0.4008	1.4952

La Figura 6-4 muestra la distribución de radio medio de poro en función del volumen relativo del mismo obtenida a partir de los datos de porosimetría de mercurio, y cuya moda corresponde a 0.036 mm.

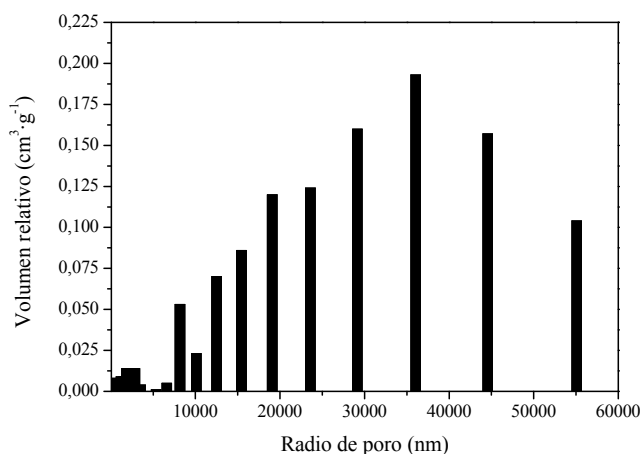


Figura 6-4. Distribución de radio de poro según la porosimetría de mercurio.

ii. Estabilidad térmica.

Se llevaron a cabo análisis termogravimétricos en atmósfera inerte con el fin de analizar la estabilidad térmica de la muestra (Figura 6-5). La muestra presenta alrededor de un 10 % de humedad y se mantiene estable hasta 250 °C, temperatura a la cual pierde un 40% de su masa, produciéndose un cambio exotérmico. La pérdida de masa continúa constante, hasta que se consume completamente la muestra alrededor de 600 °C.

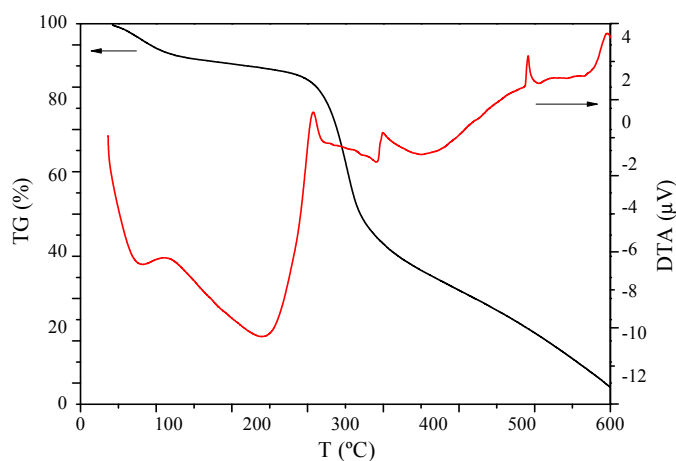


Figura 6-5. Análisis termogravimétrico del chitosan.

II. Experimentos de adsorción.

i. Tiempo de equilibrio

En la Figura 6-6 se muestra cómo evolucionó la capacidad de adsorción de MB sobre chitosan en las condiciones experimentales descritas en la Tabla 5-1.

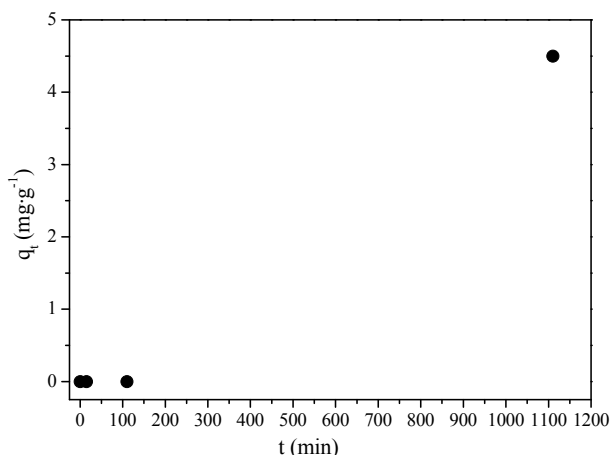


Figura 6-6. Evolución de la capacidad de adsorción de MB sobre chitosan.

En la Figura 6-6 se observa cómo la capacidad de adsorción evoluciona con el tiempo, alcanzándose valores de capacidad de adsorción muy bajos, pero sin haber alcanzado el equilibrio en el intervalo de tiempo ensayado. La adsorción del colorante *Indigo Carmine* sobre chitosan presenta un tiempo de equilibrio de 200 minutos [20], mientras que la de *Reactive Red 222* de alrededor de 300 minutos [12]. Sin embargo, hay autores que señalan que los tiempos de equilibrio pueden ser más largos, de hasta cuatro o cinco días [13, 21]. Por tanto, el tiempo de equilibrio se fijó en 5 días para evitar errores experimentales, ya que la mayoría de los autores sugieren un tiempo de entre 3 y 5 días para la mayoría de las moléculas de colorantes, señalando que la mayor cantidad de adsorbato es retenida en las etapas iniciales del tratamiento, mientras que próximo al equilibrio la retención es mínima, como explican Crini y Badot en su trabajo de 2008 [10]. Estos mismos autores llegan a una serie de conclusiones sobre la adsorción de colorantes sobre chitosan en relación al tiempo necesario para alcanzar la saturación del sólido:

- El tiempo de contacto necesario y la velocidad de adsorción dependen de la concentración inicial de colorante [22].
- El tiempo de equilibrio de los colorantes iónicos está directamente relacionado con el tamaño de la molécula de colorante y la temperatura de trabajo.
- La carga del colorante no influye sobre el tiempo de equilibrio.

ii. Influencia del pH

El pH es una de las variables que pueden influir sobre la capacidad de adsorción en los procesos que tienen lugar en fase acuosa, ya que no sólo puede afectar al estado

iónico del adsorbato, sino también a la carga superficial del sólido. Por tanto, resulta necesario comprobar cuál es la influencia del pH sobre la capacidad de adsorción de ambos colorantes.

A pesar de que la capacidad de adsorción de MB es muy pequeña, se estudió la influencia que tiene el pH sobre la misma, ya que en el caso del chitosan dicha influencia está descrita como muy acentuada [10], cuyos resultados se muestran en la Figura 6-7:

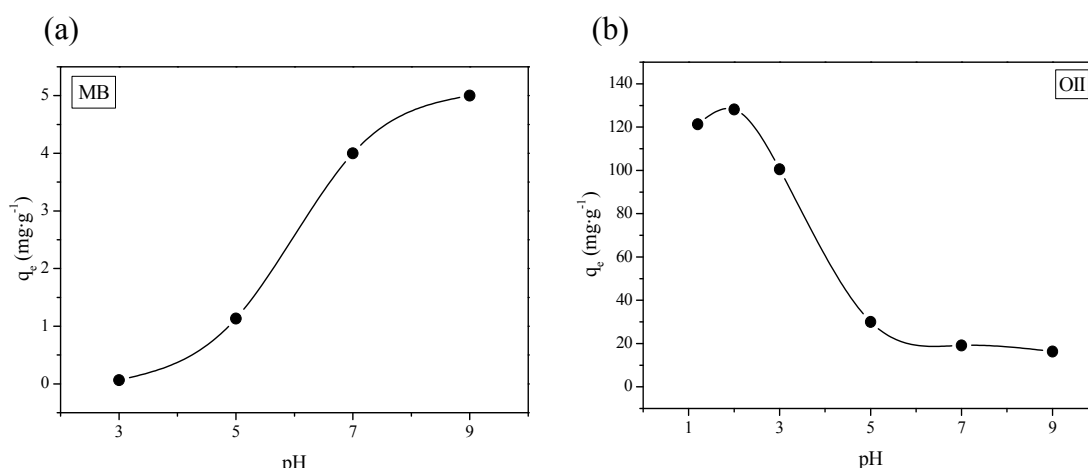


Figura 6-7. Influencia del pH sobre la capacidad de adsorción de (a) MB y (b) OII sobre chitosan.

La capacidad de adsorción de MB es mucho menor que la capacidad de adsorción de OII, lo que era esperable debido a la estructura policationica del chitosan. Sin embargo, en bibliografía se han encontrado referencias que sitúan la capacidad de adsorción de MB sobre chitosan entre 121 [23] y 222 [23] $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, previa modificación del adsorbente.

La Figura 6-7 muestra cómo la capacidad de adsorción de OII sufre bruscas variaciones al modificar el pH inicial de la disolución, ya que la adsorción de colorantes aniónicos está controlada por la acidez de la disolución. El chitosan está cargado positivamente por debajo de $\text{pH}=6.5$ (punto isoeléctrico) [24] y al disminuir el pH, aumenta la carga positiva de la superficie. Disminuir el pH provoca que haya más protones disponibles en el medio para protonar el grupo amino del chitosan con la formación de un elevado número de aminas catiónicas. Esto hace que aumente la adsorción de los colorantes aniónicos, confirmando que las principales fuerzas que intervienen en la adsorción sobre el chitosan son interacciones electrostáticas.

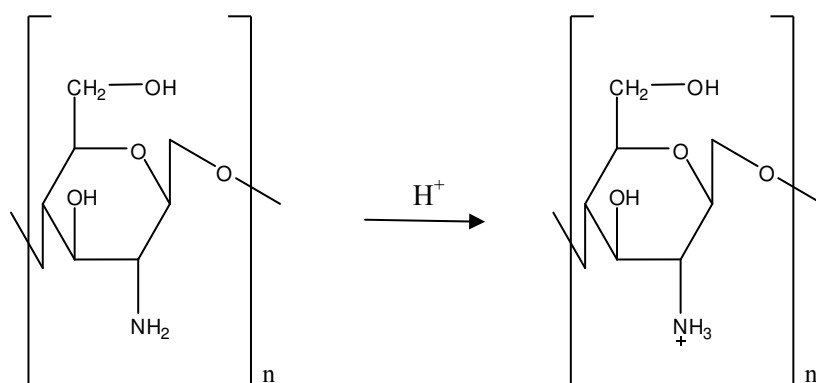


Figura 6-8. Protonación del chitosan.

El valor del punto isoelectrico del chitosan (6.5) justifica la Figura 6-7. El MB está cargado positivamente en todo el intervalo de pH estudiado, cuando $\text{pH} < 6.5$, el chitosan también tiene carga positiva por lo que habrá repulsiones electrostáticas. Mas a $\text{pH} > 6.5$, la carga del sólido pasa a ser negativa por lo que es lógico que la capacidad de adsorción aumente significativamente.

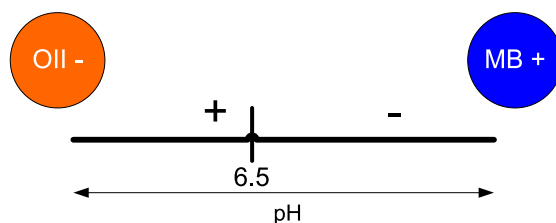


Figura 6-9. Distribución de cargas del chitosan en función del pH.

A tenor de los resultados experimentales obtenidos, se continuó con el estudio de la adsorción de OII sobre chitosan únicamente. La Figura 6-7 indica que el pH óptimo de adsorción es 2. Sin embargo, este pH está fuera del intervalo dentro del cual se han ensayado el resto de los sólidos [25-26], por lo que se elige como pH de trabajo en el estudio del equilibrio $\text{pH}=3$.

iii. Estudio del equilibrio de adsorción.

La Figura 6-10 muestra cómo la capacidad de adsorción disminuye drásticamente cuando se aumenta la masa de adsorbente. La causa de esta variación es que al adicionar el chitosan aumenta el pH de la disolución. Por ejemplo, al adicionar 0.175 g de chitosan el pH evoluciona desde $\text{pH}=3$ a $\text{pH}=7.8$. En bibliografía, está descrito que el incremento de pH del sistema está relacionado con el aumento del número de grupos amino disponibles para la protonación [22].

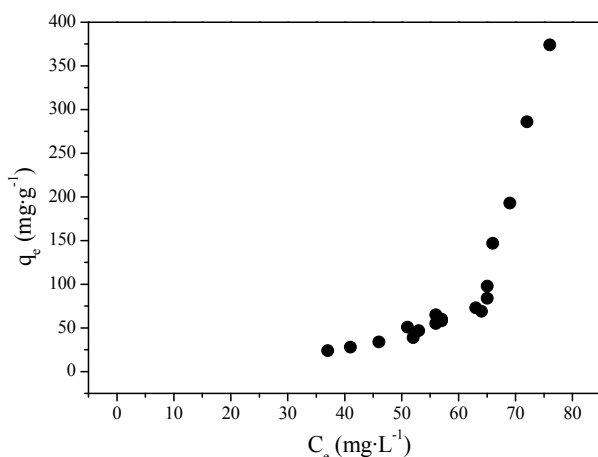


Figura 6-10. Adsorción de OII sobre chitosan fijando el pH inicial en 3.

Al comprobar la gran influencia del pH sobre la capacidad de adsorción, se emplearon disoluciones tampón de ácido cítrico 0.1 M y fosfato de disodio 0.2 M para obtener una disolución final de pH=3. Se comprobó que estos compuestos no absorben en la longitud de onda empleada para medir la concentración de OII, lo que podría provocar importantes errores experimentales. Asimismo se comprobó que el tampón es capaz de mantener la consigna del pH y que además esta variable no se ve afectada por la adición del colorante, en concentraciones de hasta 1000 mg·L⁻¹.

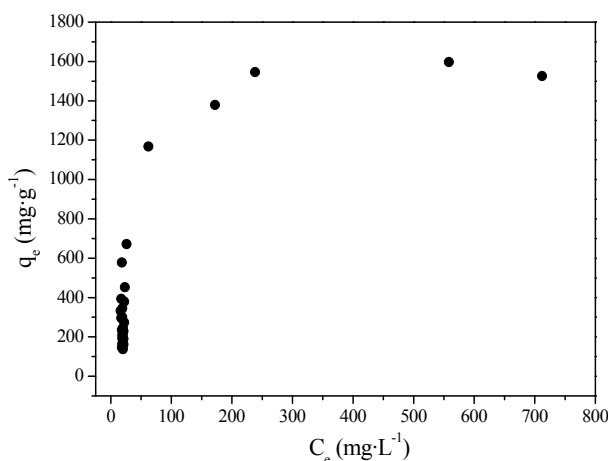


Figura 6-11. Adsorción de OII sobre chitosan a pH=3 empleando tampón citrato-fosfato y T=30 °C.

Los resultados de la Figura 6-11 muestran cómo controlando el pH se alcanzaron capacidades de adsorción mucho mayores, de hasta 1600 mg·g⁻¹, similares a las descritas en literatura (1940 mg·g⁻¹ a pH=4 y T=30 °C [13]).

Sin embargo, es necesario remarcar que la parte inicial de la isoterma presenta ordenada en el origen:

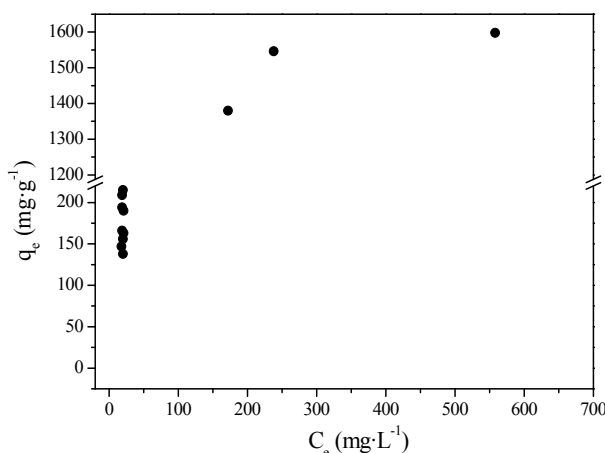


Figura 6-12. Detalle de la adsorción de OII sobre chitosan a bajas concentraciones, a pH=3 empleando tampón citrato-fosfato y T=30 °C.

Esta ordenada en el origen puede ser debida a múltiples factores, así que con el fin de discriminar se incrementó la temperatura del sistema a 65 °C, y se estudió el equilibrio manteniendo el resto de las variables fijas. La Figura 6-11 muestra cómo al aumentar la temperatura la isoterma se desplaza hacia la derecha; es decir, se requieren concentraciones de colorante mayores para obtener capacidades de adsorción significativas:

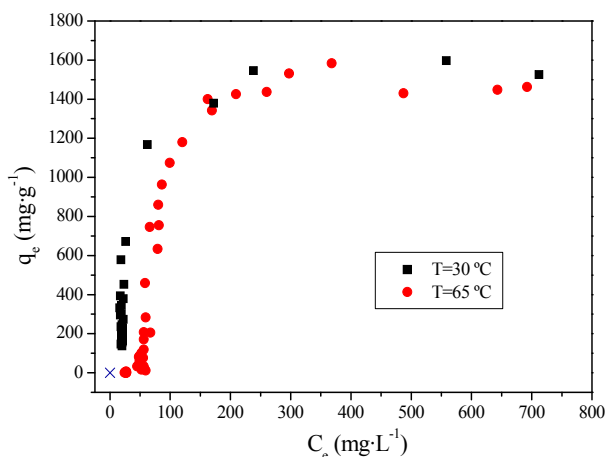


Figura 6-13. Efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción de OII sobre chitosan a pH=3, empleando tampón citrato-fosfato.

La forma de las isothermas obtenidas en ambos casos es tipo S, lo que sugiere que se está produciendo una adsorción competitiva. Además el desplazamiento de la isoterma con el incremento de temperatura corrobora esta hipótesis en detrimento de la hipótesis de disolución en fase sólida. La concentración de OII en fase sólida en equilibrio con una C_e dada, disminuye al aumentar la temperatura, lo que no concuerda con el comportamiento típico de la solubilidad, que aumenta al hacerlo la temperatura.

Para que se produzcan isothermas tipo S deben cumplirse tres condiciones [27] que se detallan en la Tabla 6-9:

Tabla 6-9. Condiciones para que produzcan isothermas tipos S.

Condición	Sistema chitosan-OII
La molécula de soluto ha de ser monofuncional	La molécula de OII a pH=3 se presenta como mono-aniónica debido a su distribución de pK_a .
La atracción entre el adsorbente y el adsorbato ha de ser moderada, lo que causa que este último se disponga de forma vertical sobre la superficie del sólido	Las atracciones que se están produciendo son electrostáticas y la elevada concentración de OII que se encuentra en fase sólida sugiere que éste se encuentra retenido sobre la superficie de manera vertical, maximizando la capacidad.
El adsorbato ha de sufrir una fuerte competencia por los centros de adsorción con el disolvente o con otras especies presentes en la disolución	Lo más probable es que la competencia se esté produciendo con las moléculas de citrato presentes en el medio, ya que altas concentraciones de sales puede potenciar la formación de isothermas tipo S. El ácido cítrico que se ha añadido presenta tres grupos carboxilos con $pK_{a1}=3.09$, $pK_{a2}=4.74$ y $pK_{a3}=5.4$ [28], por lo que a pH=3 presentará una altísima carga negativa que va a competir con el OII, mono-aniónico, por los grupos amino cargados positivamente del chitosan.

Por tanto, a pesar de que la disolución tampón permite maximizar la capacidad de adsorción al mantener el valor de pH, modifica la fuerza iónica del medio, provocando que los iones de las sales compitan con el adsorbible por los centros activos del sólido. Martel y col [29] señalan además que la adición de sales en sistemas discontinuos pueden hacer disminuir la solubilidad de los colorantes en disolución favoreciendo la precipitación de éste sobre el polímero; sugieren por tanto, la aparición de un mecanismo de agregación que aumentaría la capacidad de adsorción en presencia de sales.

iv. Modelado del equilibrio.

El trabajo de Crini y Badot [10] recoge que la mayor parte de los trabajos de adsorción de colorantes sobre chitosan emplean el modelo de Langmuir, sobre todo en el caso de sistemas con colorantes ácidos y básicos. No obstante, algunos autores [21] emplean el modelo de Freundlich para la descripción de las isothermas de colorantes reactivos.

Sin embargo, ya que los datos experimentales describen una isoterma tipo S resulta inadecuado emplear ninguno de estos dos modelos, ya que no tienen en cuenta las posibles competitividades entre adsorbatos.

El modelo de Sips es capaz de tener en cuenta la forma sigmoidea de la isoterma, reproduciendo adecuadamente los datos experimentales (Figura 6-14). Se evidencia que se trata de un proceso exotérmico [30-33] y un fenómeno puramente físico [10].

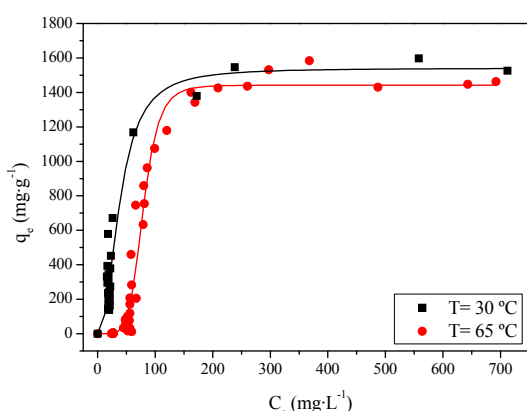


Figura 6-14. Modelo de Sips aplicado al equilibrio de adsorción de OII sobre chitosan.

Tabla 6-10. Parámetros del modelo de ecuación de Sips aplicado al equilibrio de adsorción de OII sobre chitosan.

	30 °C	65 °C
$q_{\text{sat}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	1541	1442
$b (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	0.03	0.01
n	0.45	0.17
r^2	0.9385	0.9686

III. Regeneración del adsorbente. Desorción del colorante.

Es posible regenerar el chitosan simplemente modificando el pH de la solución donde se encuentra el chitosan cargado de colorante [24]. Experimentalmente se comprobó que la adición de unas gotas de una solución básica provoca la reaparición de color en la disolución, debido a la desorción del OII retenido sobre el chitosan. Nuevamente, acidificando la disolución, se consigue rápidamente la adsorción del mismo.

4. Conclusiones.

- El chitosan empleado en este estudio es un sólido irregular con una distribución de tamaño de partícula amplia, con moda en 0.1 mm. Se trata de partículas porosas ($\epsilon = 73 \%$) y de baja densidad ($\rho_{\text{partícula}} = 0.40 \cdot \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Al estudiar el comportamiento térmico del material, se observó que éste se mantiene estable hasta 250 °C, temperatura a la cual empieza a descomponer.

- En lo referente a la adsorción de colorantes, se observó que la capacidad de adsorción de MB es mucho menor que la de OII. Además ambos procesos de adsorción son muy dependientes del pH de la disolución de colorante, lo que permite la posterior desorción del colorante modificando tan solo esta variable.
- A pH ácido, los grupos amino del chitosan se protonan proporcionando al biopolímero estructura de policación, confiriéndole una altísima afinidad por el OII, que se encuentra en estado aniónico en todo el intervalo de pH ensayado.
- Con el fin de mantener el pH en el valor deseado se empleó una disolución tampón citrato-fosfato, que permite maximizar la capacidad de adsorción de OII, alcanzándose capacidades en torno a $1600 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Sin embargo, se produjo un efecto de adsorción competitiva entre el citrato y el OII, que se evidenció a través de isothermas de adsorción tipo S.
- Al aumentar la temperatura de 30 a 65 °C, experimentalmente se observó que disminuyó la capacidad de adsorción, revelándose la adsorción de OII sobre chitosan como un proceso exotérmico.
- Finalmente, en cuanto al modelado de las isothermas de equilibrio, se puede concluir que el modelo de Sips reprodujo adecuadamente la forma de las isothermas tipo S obtenidas experimentalmente.

5. Bibliografía.

1. Crini, G., *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review*. Bioresource Technology, 2006. **97**(9): p. 1061-1085.
2. Sun, Q. and L. Yang, *The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle*. Water Research, 2003. **37**(7): p. 1535-1544.
3. Ho, Y.S. and G. McKay, *Sorption of dye from aqueous solution by peat*. Chemical Engineering Journal, 1998. **70**(2): p. 115-124.

4. Chu, H.C. and K.M. Chen, *Reuse of activated sludge biomass: I. Removal of basic dyes from wastewater by biomass*. Process Biochemistry, 2002. **37**(6): p. 595-600.
5. Kargi, F. and S. Ozmlhcl, *Biosorption performance of powdered activated sludge for removal of different dyestuffs*. Enzyme and Microbial Technology, 2004. **35**(2-3): p. 267-271.
6. Aksu, Z., *Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling*. Biochemical Engineering Journal, 2001. **7**(1): p. 79-84.
7. Fu, Y. and T. Viraraghavan, *Dye biosorption sites in Aspergillus niger*. Bioresource Technology, 2002. **82**(2): p. 139-145.
8. Aksu, Z. and S. Tezer, *Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by Rhizopus arrhizus in a batch system: effect of temperature*. Process Biochemistry, 2000. **36**(5): p. 431-439.
9. Aksu, Z. and S. Tezer, *Biosorption of reactive dyes on the green alga Chlorella vulgaris*. Process Biochemistry, 2005. **40**(3-4): p. 1347-1361.
10. Crini, G. and P.-M. Badot, *Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature*. Progress in Polymer Science, 2008. **33**(4): p. 399-447.
11. Wong, Y.C., y col., *Adsorption of acid dyes on chitosan--equilibrium isotherm analyses*. Process Biochemistry, 2004. **39**(6): p. 695-704.
12. Wu, F.-C., R.-L. Tseng, and R.-S. Juang, *Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan*. Water Research, 2001. **35**(3): p. 613-618.
13. Chiou, M.-S., P.-Y. Ho, and H.-Y. Li, *Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads*. Dyes and Pigments, 2004. **60**(1): p. 69-84.
14. Delval, F., y col., *Preparation, characterization and sorption properties of crosslinked starch-based exchangers*. Carbohydrate Polymers, 2005. **60**(1): p. 67-75.
15. McKay, G., J.F. Porter, and G.R. Prasad, *The Removal of Dye Colours from Aqueous Solutions by Adsorption on Low-cost Materials*. Water, Air, & Soil Pollution, 1999. **114**(3): p. 423-438.
16. Annadurai, G., R.-S. Juang, and D.-J. Lee, *Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions*. Journal of Hazardous Materials, 2002. **92**(3): p. 263-274.

17. Sun, G. and X. Xu, *Sunflower Stalks as Adsorbents for Color Removal from Textile Wastewater*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1997. **36**(3): p. 808-812.
18. Doulati Ardejani, F., y col., *Adsorption of Direct Red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: Effect of pH, initial concentration and shell type*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **151**(2-3): p. 730-737.
19. Díaz Moreno, F.I., *Estudio de mejoras de los procesos de separación y purificación en la producción de cauchos sintéticos*, en *Departamento de Ingeniería Química*. 2010, Universidad Complutense de Madrid: Madrid.
20. Cestari, A.R., y col., *The removal of the indigo carmine dye from aqueous solutions using cross-linked chitosan--Evaluation of adsorption thermodynamics using a full factorial design*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **153**(1-2): p. 566-574.
21. Kim, T. and S. Cho, *Adsorption equilibria of reactive dye onto highly polyaminated porous chitosan beads*. Korean Journal of Chemical Engineering, 2005. **22**(5): p. 691-696.
22. Gibbs, G., J.M. Tobin, and E. Guibal, *Sorption of Acid Green 25 on chitosan: Influence of experimental parameters on uptake kinetics and sorption isotherms*. Journal of Applied Polymer Science, 2003. **90**(4): p. 1073-1080.
23. Chang, M.-Y. and R.-S. Juang, *Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of surfactant, organic acids and dyes from water onto natural biopolymers*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005. **269**(1-3): p. 35-46.
24. Chatterjee, S., y col., *Adsorption of a model anionic dye, eosin Y, from aqueous solution by chitosan hydrobeads*. Journal of Colloid and Interface Science, 2005. **288**(1): p. 30-35.
25. Rodríguez, A., y col., *Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: Equilibrium and kinetics*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **172**(2-3): p. 1311-1320.
26. Rodríguez, A., y col., *Adsorption of dyes on carbon nanomaterials from aqueous solutions*. Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 2010. **45**(12): p. 1642 - 1653.
27. Giles, C.H., y col., 786. *Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids*. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1960: p. 3973-3993.
28. <http://www.uia.mx/campus/publicaciones/quimanal/pdf/tablasconstantes.pdf>. [acceso 2011 12/Marzo].

29. Martel, B., y col., *Preparation and sorption properties of a β -cyclodextrin-linked chitosan derivative*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2001. **39**(1): p. 169-176.
30. Cestari, A.R., E.F.S. Vieira, and J.A. Mota, *The removal of an anionic red dye from aqueous solutions using chitosan beads--The role of experimental factors on adsorption using a full factorial design*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **160**(2-3): p. 337-343.
31. Gu, Y., y col., *Synthesis and characterization of carboxymethyl-polyamine chitosan and its adsorption behavior toward a reactive dye*. Carbohydrate Research, 2011. **346**(6): p. 769-774.
32. Huang, X.-Y., y col., *Removal of anionic dye eosin Y from aqueous solution using ethylenediamine modified chitosan*. Carbohydrate Polymers, 2011. **84**(4): p. 1350-1356.
33. Huang, X.-Y., y col., *Chemical modification of chitosan by tetraethylenepentamine and adsorption study for anionic dye removal*. Carbohydrate Research, 2011. **In Press, Corrected Proof**.

7. Sepiolitas.

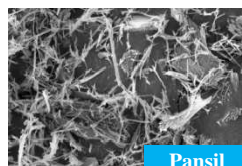
Palabras clave: sepiolita, Pansil, arcillas fibrosas.

INTRODUCCIÓN

España es el primer productor mundial de sepiolita, una arcilla catiónica fibrosa y porosa. El Pansil es una sepiolita comercial de la marca TOLSA S.A.

SEPIOLITAS

CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES



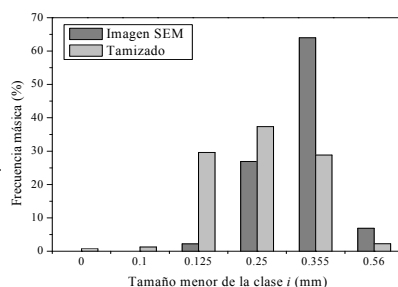
Pansil



Sepiolita



Imposible determinar diámetros equivalentes por su estructura fibrosa.

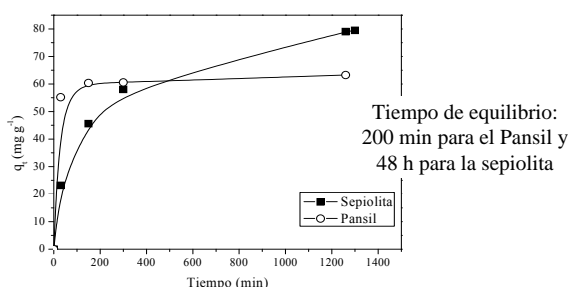


Adsorbente	S_{BET} (m^2/g)	S_{EXT} (m^2/g)	$V_{microporos}$ (cm^3/g)
Sepiolita	158	146	0.0025
Pansil	139	117	0.0091

Ambos materiales presentan similar comportamiento térmico, idéntica química superficial e igual patrón de cristalinidad.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tiempo de equilibrio



Tiempo de equilibrio:
200 min para el Pansil y
48 h para la sepiolita

Influencia del pH sobre la capacidad de adsorción.

La cantidad de colorante adsorbido se ve afectada por el pH de la disolución donde se encuentra disuelto, sin embargo no resultó un factor crítico, ya que por ejemplo al incrementar el pH desde 3 a 9, la **adsorción de MB** se reduce menos del 7 %. Asimismo, la cantidad adsorbida máxima de MB sobre Pansil tuvo lugar a pH=7, y la diferencia con el mínimo a pH=3 es de tan solo un 6 %.

La **capacidad de adsorción de OII** sobre ambos adsorbentes es mucho menor que la de MB y presentó un máximo a pH=3

Influencia de la temperatura sobre la capacidad de adsorción.

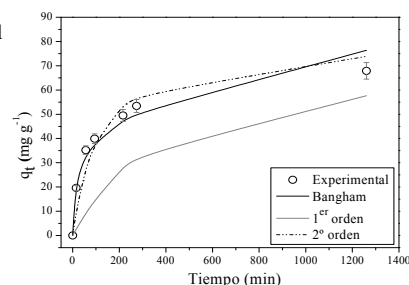
La capacidad de adsorción de MB sobre sepiolita aumentó al aumentar la temperatura, revelándose el proceso como endotérmico.

Sin embargo la q_e de MB sobre Pansil disminuyó al aumentar la temperatura

Cinética de adsorción de MB sobre sepiolita.

La cinética de adsorción de MB sobre sepiolita se ve afectada principalmente por el tamaño de partícula y por la temperatura, y no por la velocidad de agitación.

Se propone un mecanismo de adsorción en dos etapas. La etapa I corresponde a la adsorción en la superficie externa de la sepiolita, incluyendo los macro- y mesoporos, hasta que esta superficie externa alcanza la saturación. A partir de ese momento, el colorante empieza a penetrar en los poros menos accesibles, los microporos, de manera que la resistencia a la difusión aumenta, disminuyendo la velocidad de difusión. La etapa II corresponde a la difusión en los microporos, la verdadera difusión interna.



CONCLUSIONES

La capacidad de adsorción de ambos colorantes es mucho mayor cuando se pretende retener MB en lugar de OII.

El equilibrio de adsorción de MB es favorable sobre los dos adsorbentes, y ambos sistemas son adecuadamente descritos por la ecuación de Sips.

Los experimentos de adsorción de MB sobre sepiolita permiten proponer un mecanismo en dos etapas.

El contenido del presente capítulo ha sido presentado en **11th Mediterranean Congress of Chemical Engineering** (Barcelona, 2008) bajo el título *Adsorption of a cationic dye from aqueous solutions by pansil* (Póster) y ha dado lugar a la publicación científica *Removal of dyes from wastewaters by adsorption on sepiolite and pansil*. **Industrial and Engineering Chemistry Research** 49(7). Pág. 3207 - 3216 (03/2010).

1. Introducción.

Existe una demanda creciente de materiales porosos que puedan ser empleados como adsorbentes y soportes de catalizadores. A diferencia del carbón activado, las arcillas son muy asequibles debido a su accesibilidad y abundancia. La paligorskita y la sepiolita, dada su estructura de ladrillo hueco, presentan un gran potencial para la retención de microcontaminantes, tales como cationes de metales pesados y colorantes [1]. La sepiolita, que presenta una fórmula de celda unidad $(\text{Si}_{12})(\text{Mg}_8)\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, es un hidrosilicato magnésico con estructura fibrosa con, teóricamente, una alta superficie específica y altas estabilidades química y térmica [2]. La estructura general de la sepiolita está formada por bloques y túneles alternos que crecen en la dirección de la microfibrila. Cada bloque consiste en dos hojas de sílice tetraédrica y en la inversión de estas hojas, provocando la aparición de los túneles. Esta estructura mineral desemboca en sitios de adsorción con muchas irregulares superficiales [3].

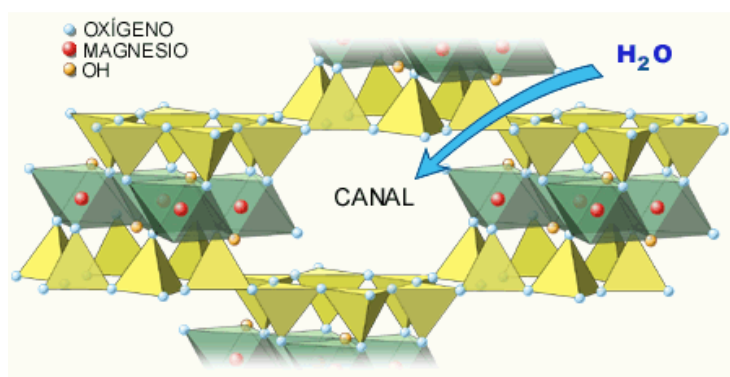


Figura 7-1. Estructura de la sepiolita [4].

España es el primer productor mundial de sepiolita, siendo los yacimientos de la cuenca del Tajo los más importantes. En las proximidades de Madrid se localiza el mayor yacimiento de sepiolita del mundo con unas reservas superiores a los 15 Mt de alta calidad. El principal explotador de sepiolita en España es la firma TOLSA S.A., con explotaciones en Madrid y Toledo y con una capacidad total de tratamiento de 600 kt/año [5]. El Pansil es una sepiolita de alta pureza fabricada por TOLSA S.A.; se trata de un material comercial pulverulento y de baja densidad.

Al estudiar los procesos de eliminación de contaminantes orgánicos presentes en el agua mediante adsorción se deben considerar los fenómenos de transferencia de materia. La difusión del adsorbato en fase líquida no es tan rápida como en fase gas, y además el tamaño de partícula del adsorbente puede influir en la transferencia de adsorbato. Los adsorbentes con un tamaño de partícula pequeño se prefieren en procesos de adsorción en fase líquida porque presentan elevadas áreas superficiales y pequeñas distancias de

difusión. Sin embargo, desde un punto de vista industrial, es necesario hacer grandes esfuerzos para conseguir tamaños de partícula pequeños pero manejables [6].

La bibliografía sobre adsorción de colorantes sobre sepiolita resulta abundante, presentando un amplio intervalo de capacidades, dependiendo sobre todo del colorante y del tratamiento al que se haya sometido la arcilla:

Tabla 7-1. Referencias bibliográficas de trabajos de adsorción de colorantes sobre sepiolita.

Colorante	Adsorbente	q_m (mg·g ⁻¹)	Referencia
<i>Brilliant Red</i>	Sepiolita	2	[7]
<i>Basic Astrazon Yellow 7GL</i>	Sepiolita	62,5-85,5	[8]
<i>Crystal Violet</i>	Sepiolita	77	[9]
	Sepiolita cubierta de óxido de manganeso	319	
<i>Remazon Red B</i>	Sepiolita activada térmicamente	4	[10]
	Sepiolita activada con ácido	6	
MB	Sepiolita	79	[11]
	Sepiolita tratada con ultrasonidos	128	
<i>Astrazon Red</i>	Sepiolita	110	[12]
<i>Sirius Blue</i>		>300	

2. Materiales y procedimientos.

I. Materiales.

i. Adsorbentes.

Tanto la sepiolita como el Pansil empleados en este trabajo proceden de TOLSA S.A. El Pansil fue utilizado tal y como se recibió, sin ningún tratamiento de purificación ni de secado previos. Sin embargo, la sepiolita fue purificada según el procedimiento descrito en bibliografía para eliminar las impurezas y la fracción más fina de la sepiolita [13]; se preparó una suspensión de 10 g·L⁻¹ de dicho material en agua destilada que fue sometida a agitación en un baño de vaivén durante 24 h a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, se dejó reposar durante 2 minutos y se retiró el sobrenadante. El sólido decantado se lavó en repetidas ocasiones hasta que el agua de lavado salió clara. A continuación, el sólido se introdujo en estufa a 105 °C durante al menos 24 h. Para estudiar la cinética del proceso de adsorción, resultó necesario tamizar la sepiolita en

diferentes fracciones, las cuales fueron lavadas y secadas por separado, tal y como se acaba de describir.

ii. Colorantes.

Se emplean como adsorbatos MB (*Basic Blue 9*) y OII (*Acid Orange 7*), proporcionados por Alfa Aesar y Sigma-Aldrich respectivamente.

II. Procedimiento experimental.

i. Caracterización del adsorbente.

La caracterización textural se llevó a cabo por adsorción de nitrógeno a 77 K y porosimetría de intrusión de mercurio. Se estudió la morfología de las partículas mediante microscopía electrónica de barrido. También se realizaron análisis termogravimétricos en atmósfera inerte. Con el fin de analizar la química superficial de ambas muestras se llevaron a cabo espectros de absorción en el infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y la composición de las muestras se midió mediante fluorescencia de rayos X (FRX). Finalmente, para medir el grado de cristalinidad de la muestra se recurrió a los análisis de difracción de rayos X (DRX).

ii. Experimentos de adsorción.

Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo en un volumen de disolución de 25 ml, siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo de *Materiales y Procedimientos* de esta memoria y con las variables experimentales indicadas en la Tabla 5-1.

Tabla 7-2. Valores de las variables de operación en la determinación del tiempo de equilibrio y la influencia del pH.

Variable	Tiempo de equilibrio	Influencia del pH
Colorante	MB	MB
T (°C)	30	30
pH	7	3-5-7-9
C ₀ (mg·L ⁻¹)	300	300
W (g)	0.05	0.05

Se ensayaron diferentes tratamientos de funcionalización de la sepiolita con la finalidad de aumentar su capacidad de retención de colorantes. La activación ácida se llevó a cabo con HNO_3 1M, manteniendo una relación sólido/líquido de 1:100 (en peso) durante al menos 1 h a 30 °C [14]. También se llevó a cabo el tratamiento análogo con NaOH. Finalmente, se calcinó otra muestra de sólido a 200 °C durante 2 h.

3. Resultados experimentales y discusión.

I. Caracterización de los adsorbentes.

i. Características morfológicas y texturales.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido permiten estudiar la morfología de los materiales. A pesar de ser materiales muy similares presentaron aspectos bastante diferentes. En la Figura 7-2 se presentan imágenes de la sepiolita; se pudo observar que al tratarse de un material tamizado el tamaño de los gránulos es homogéneo. Al estudiar la estructura de estos gránulos se comprobó cómo están conformados por planos agregados, con bordes afilados, y algunas fibras sueltas. Sin embargo, el Pansil (Figura 7-3) está compuesto por fibras diferenciadas.

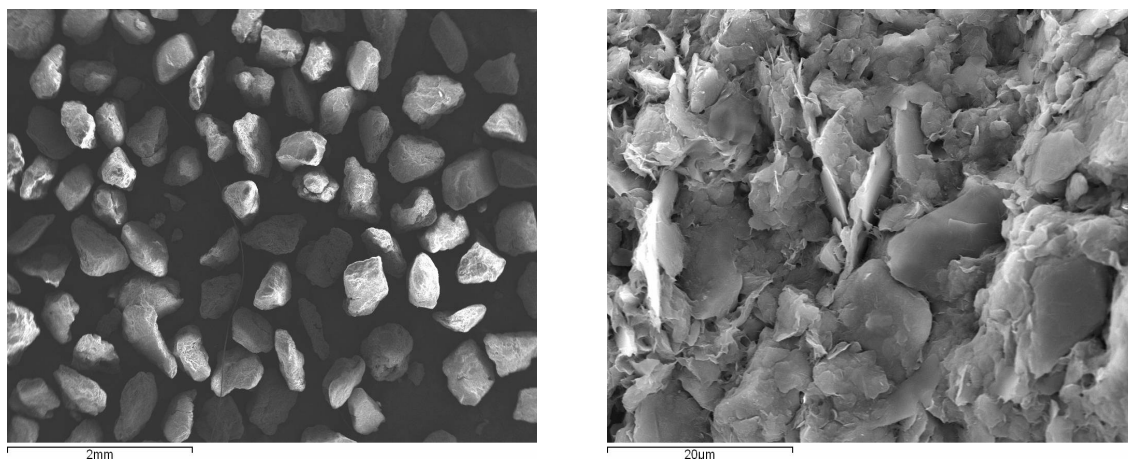


Figura 7-2. Imágenes SEM de la sepiolita.

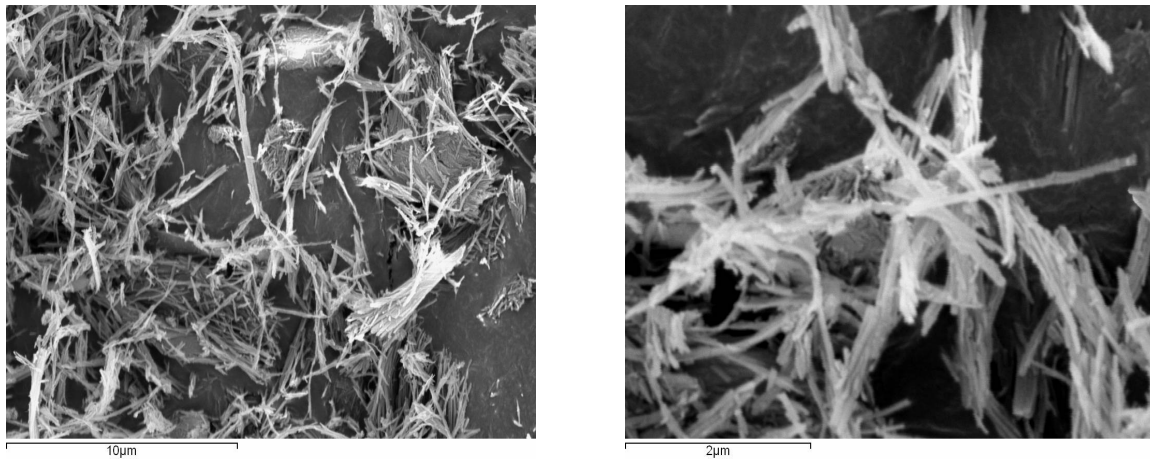


Figura 7-3. Imágenes SEM del Pansil.

La Figura 7-2 permitió además medir tamaños de partícula con el software JMicroVision y compararlos con las fracciones obtenidas por tamizado. Este software permite obtener el contorno de las partículas y con dicho valor se obtiene su diámetro equivalente. Con los diámetros equivalentes, teniendo en cuenta la esfericidad, se construye un histograma de frecuencias que permite obtener, a través de la densidad, la distribución másica (Figura 7-4). La diferencia entre los resultados de ambas técnicas puede ser debida a la forma no esférica de las partículas. A pesar de que se utilizó un mínimo de 75 partículas para que la muestra fuera representativa, la posición de las partículas sobre la cinta de grafito en la que se llevan a cabo los estudios de microscopía puede afectar significativamente a los resultados.

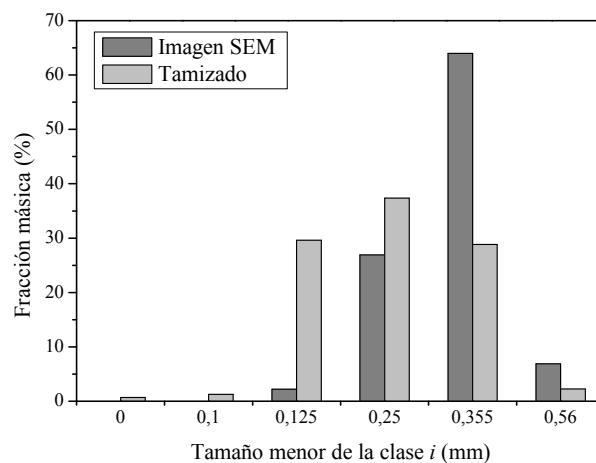


Figura 7-4. Distribución del tamaño de partículas de la sepiolita.

Para el Pansil no se pudo llevar a cabo ninguno de estos análisis debido a su estructura fibrosa (Figura 7-3) que hizo imposible determinar diámetros equivalentes.

La formación de agregados (visibles a simple vista) durante el tamizado hizo imposible medir su tamaño por esta técnica.

A pesar de las evidentes diferencias morfológicas, ambas muestras presentan prácticamente el mismo patrón de difracción, confirmando las similitudes entre ambas sepiolitas [15].

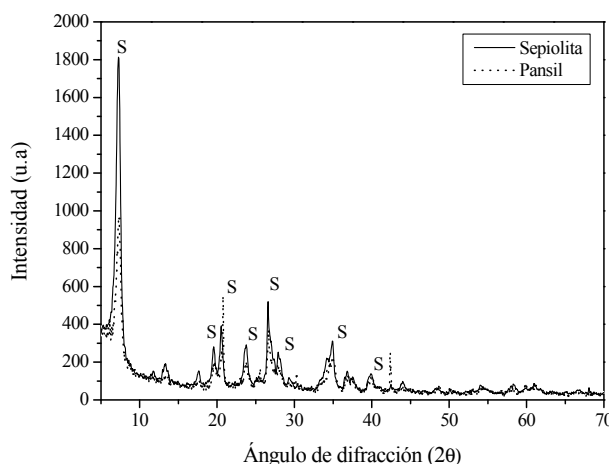


Figura 7-5. Difractogramas de la sepiolita y el Pansil.

La Figura 7-6 muestra las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K. La forma de las curvas indica que ambos materiales presentan una estructura conformada principalmente por meso- y macroporos, con volúmenes pequeños de microporos. El volumen de microporos y la superficie externa se calcularon con el método *t-plot* y la superficie específica empleando la ecuación BET; las propiedades texturales se muestran en la Tabla 7-3.

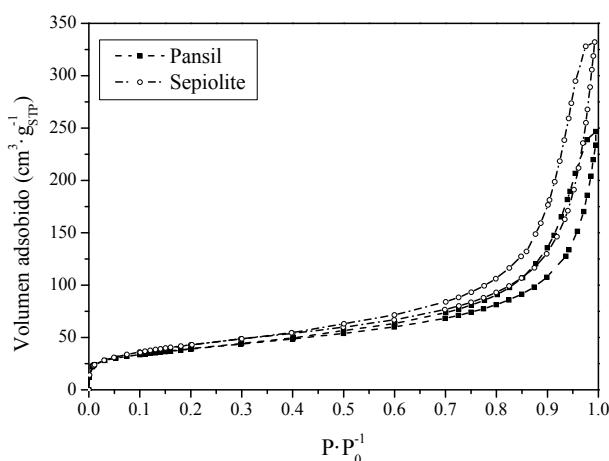


Figura 7-6. Isothermas de adsorción de N₂ a 77 K de la sepiolita y el Pansil.

Tabla 7-3. Propiedades texturales de la sepiolita y el Pansil calculados a partir de la porosimetría de nitrógeno.

Material	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	C	r^2	S_{ext} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{microporos}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	r^2
Sepiolita	158	80	0.99998	146	0.0025	0.9998
Pansil	139	162	0.99998	117	0.0091	0.9997

La porosimetría de intrusión de mercurio permite obtener información acerca de la densidad y porosidad de los materiales. El Pansil, a pesar de su menor porosidad, es un material de muy baja densidad (Tabla 7-4):

Tabla 7-4. Propiedades texturales de la sepiolita y Pansil calculados a partir de la porosimetría de mercurio.

Material	ε (%)	$\rho_{\text{partícula}}$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	ρ_{aparente} ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
Sepiolita	44	0.9052	1.6289
Pansil	27	0.2058	0.2836

ii. Composición, química superficial y estabilidad térmica.

Los resultados de fluorescencia de rayos X se presentan en la Tabla 7-5. Los análisis se llevaron a cabo para diferentes fracciones tamizadas de sepiolita, con el fin de discriminar si el tamaño de partícula tiene alguna influencia sobre la composición, y para el Pansil.

Tabla 7-5. Composición de los materiales (%).

Elemento	Pansil	Sepiolita		
		d _p =500-0.417	d _p =0.294-0.250	d _p <0.125
Al	1.61	2.98	3.77	4.91
Ca	0.45	1.63	1.49	3.05
Fe	0.88	1.56	1.72	1.83
K	0.69	1.51	2.10	2.71
Mg	13.34	10.77	9.82	7.71
O	49.28	48.67	48.53	48.00
Si	33.59	32.61	32.30	31.37
Ti	0.12	0.18	0.18	0.23
Los elementos con una presencia inferior a 0.1% no se incluyen en la tabla				

El Pansil es el material de mayor pureza ya que se encuentra compuesto en más de 96 % por magnesio, silicio y oxígeno (el hidrógeno no puede ser medido debido a las limitaciones de la técnica analítica). Además se puede observar como la pureza de la sepiolita disminuye ligeramente al disminuir el tamaño de partícula. Las principales impurezas encontradas fueron aluminio y calcio.

Los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier se presentan en la Figura 7-7. Los picos característicos son idénticos en ambos materiales indicando las altísimas similitudes entre las químicas superficiales de los adsorbentes empleados.

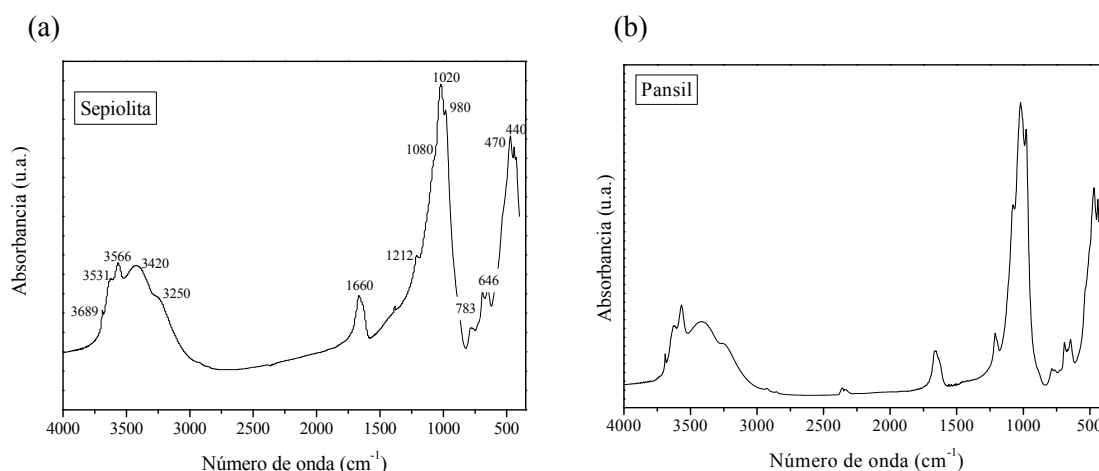


Figura 7-7. FTIR de (a) la sepiolita y (b) Pansil.

De acuerdo con Vicente-Rodríguez y col [16], los picos a 3689, 3631, 3566, 3420 y 3250 cm^{-1} corresponden a la presencia de diferentes tipos de aguas (adsorbida, coordinada y zeolítica) y a la presencia de grupos hidroxilos coordinados a cationes metálicos, sobre todo enlaces Mg-OH. La banda a 1660 cm^{-1} se debe a la distorsión vibracional del agua. Las bandas características de las estructuras de los silicatos se pueden encontrar entre 1400 y 400 cm^{-1} : los picos a 1020 y 470 cm^{-1} se producen debido a las vibraciones en el plano de enlaces Si-O-Si, y las bandas a 1212, 1080 y 980 cm^{-1} por los enlaces Si-O. El pico a 646 cm^{-1} es debido a las distorsiones vibracionales de los grupos OH y el pico a 440 cm^{-1} se puede atribuir a los enlaces Si-O-Mg. Finalmente, el pico a 783 cm^{-1} puede ser originado por el aluminio tetraédrico.

Los análisis termogravimétricos mostraron cómo ambos adsorbentes son muy termostables y con un bajo contenido de humedad a pesar de no estar conservados en estufa. Sin embargo, el Pansil es ligeramente más estable que la sepiolita debido a su mayor pureza, lo que se comprobó al observar las curvas de DTA.

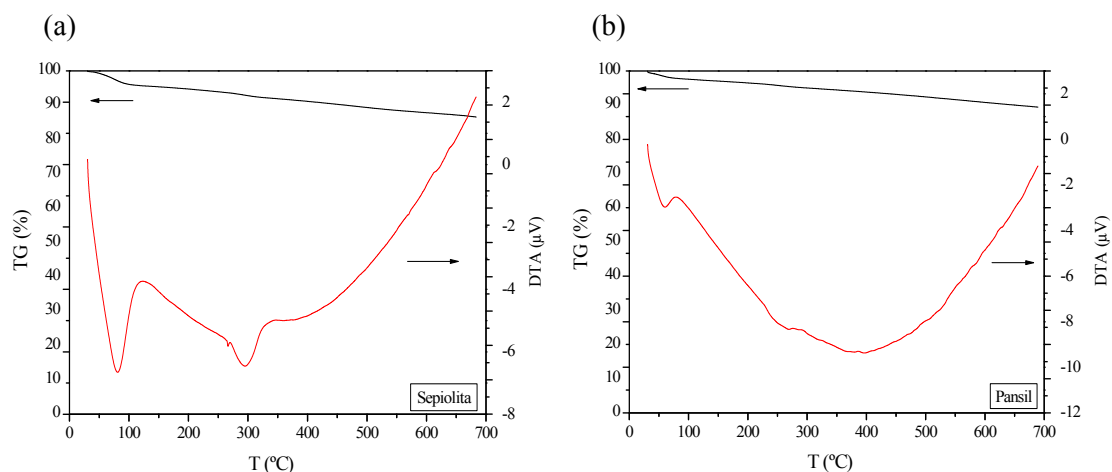


Figura 7-8. Análisis termogravimétricos de (a) sepiolita y (b) Pansil.

II. Resultados de adsorción.

i. Equilibrio. Resultados experimentales.

a. Tiempo de equilibrio.

El tiempo de equilibrio se alcanza con una velocidad que no sólo depende de la difusión de los adsorbatos en los adsorbentes sino también de las interacciones entre el soluto y el sólido y de las condiciones fluidodinámicas del medio.

Con el fin de determinar el tiempo de equilibrio, se estudió la adsorción de MB sobre ambos adsorbentes como una función del tiempo de contacto. Como era de esperar, la concentración de colorante en disolución disminuyó hasta alcanzar un valor constante, momento en el que se considera que se ha alcanzado el tiempo de equilibrio. Este valor se fijó en 200 min para el Pansil y 48 h para la sepiolita.

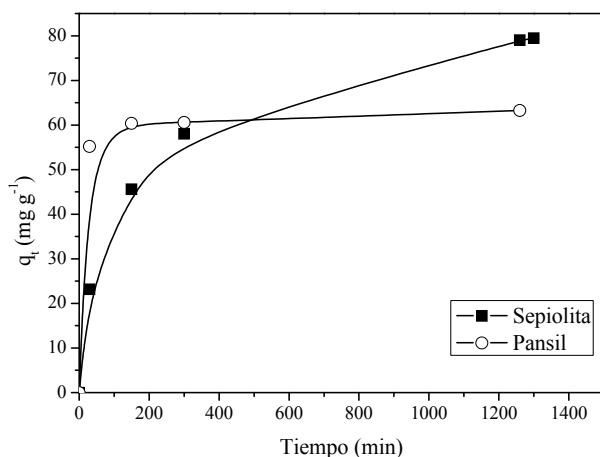


Figura 7-9. Tiempo de equilibrio de adsorción de MB.

b. Influencia del pH sobre q_e .

La cantidad de colorante adsorbido se ve afectada por el pH de la disolución donde se encuentra disuelto, sin embargo no resulta un factor crítico, ya que por ejemplo al incrementar el pH desde 3 a 9, la adsorción de MB se reduce menos del 7 %. Asimismo, la cantidad adsorbida máxima de MB sobre Pansil tuvo lugar a pH=7, y la diferencia con el mínimo a pH=3 es de tan solo un 6 % (Figura 7-10 (a)). La dependencia de q_e con el pH ha sido ampliamente descrita en bibliografía [17].

La capacidad de adsorción de OII sobre ambos adsorbentes es mucho menor que la de MB y presentó un máximo a pH=3. Dada su baja q_e en todo el intervalo de pH estudiados se descartó el OII como adsorbato (Figura 7-10 (b)).

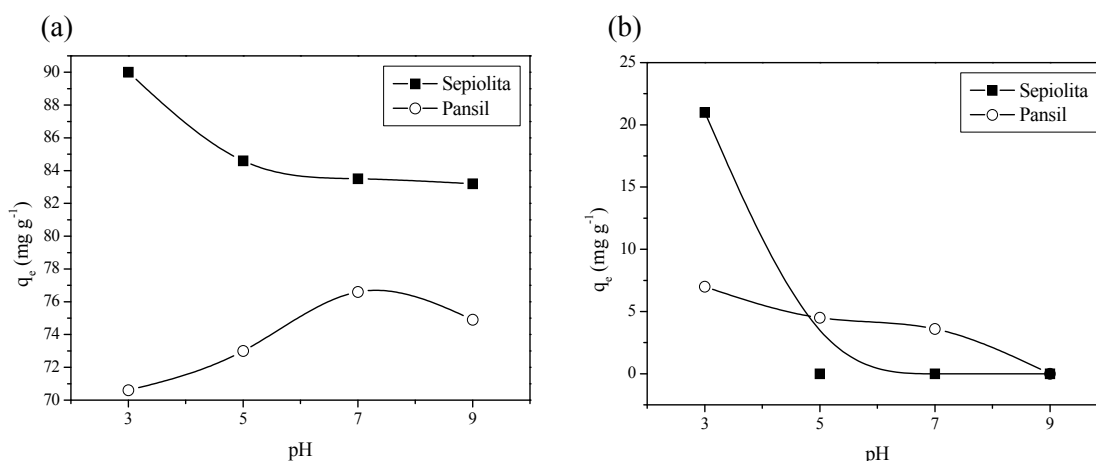


Figura 7-10. Influencia del pH sobre la capacidad de adsorción de (a) MB y (b) OII.

c. Influencia de la temperatura sobre q_e .

La temperatura tiene gran efecto sobre los fenómenos de adsorción; sobre todo en los procesos en fase gas, la adsorción es exotérmica, lo que implica que el aumento de temperatura conduce a la reducción de la capacidad de adsorción. Sin embargo, en fase líquida puede ocurrir lo contrario. Se sabe que la temperatura afecta a la velocidad de difusión de las moléculas de adsorbato a través de la capa límite y en el interior de los poros del sólido, debido entre otros factores a la disminución de la viscosidad del medio. Además se ha observado que la capacidad en el equilibrio puede aumentar debido al aumento de la temperatura [13].

La Figura 7-11 presenta los resultados de los experimentos de adsorción de MB llevados a cabo a diferentes temperaturas (30, 40 y 65 °C).

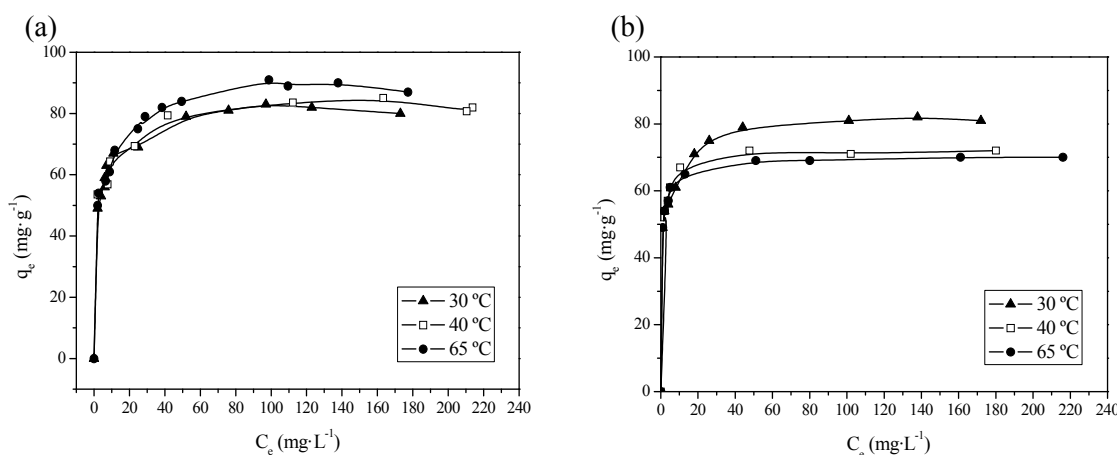


Figura 7-11. Isothermas de adsorción de MB sobre (a) sepiolita y (b) Pansil.

En todos los casos, se trata de isothermas tipo L, indicando que la afinidad de los adsorbentes por el adsorbato es alta. Además se ha completado la monocapa. Comparando la capacidad de adsorción de ambos sólidos, se pudo observar que la capacidad de adsorción de la sepiolita es ligeramente mayor que la del Pansil, lo que puede estar provocado, dadas las similitudes en química superficial, por su mayor superficie específica.

La capacidad de adsorción de MB sobre sepiolita aumentó al aumentar la temperatura, revelándose el proceso como endotérmico; esto pudo ser debido a que aumentos de temperatura provocan que el colorante pueda penetrar más profundamente en el sólido debido a los mayores coeficientes de difusión, lo que sugiere un posible mecanismo de interacción a través de reacciones entre grupos hidroxilos superficiales de la sepiolita y el grupo catiónico del colorante. Estas interacciones se ven favorecidas a altas temperaturas [18].

Sin embargo la q_e de MB sobre Pansil disminuyó al aumentar la temperatura, tendencia que se puede encontrar en otros sistemas que emplean el mismo colorante como adsorbato [19].

d. Influencia de las modificaciones superficiales de la sepiolita sobre q_e .

La modificación de la sepiolita para conseguir propiedades específicas puede lograrse con diferentes tratamientos. En este trabajo el objetivo es maximizar la capacidad de adsorción de los colorantes ensayados. Los tratamientos de oxidación suave se emplean a menudo para crear grupos oxigenados en la superficie de los sólidos. La presencia de grupos polares superficiales aumenta la mojabilidad de éstos por disolventes polares, como el agua. Sin embargo, es necesario llevar a cabo dicha oxidación de una manera controlada para no destruir el material. En general, la oxidación con ácidos fuertes conduce a la formación de grupos hidroxilo y carbonilo [14].

La estructura de la sepiolita, con canales de dimensiones moleculares, determina que ésta pueda ser considerada como un adsorbente con microporosidad uniforme y porosidad externa. Se ha demostrado que los cambios estructurales de la sepiolita con la temperatura afectan a la superficie específica y a la capacidad de adsorción de esta arcilla. Se ha demostrado que la superficie específica aumenta con la calcinación hasta alcanzar un máximo a 200 °C [20].

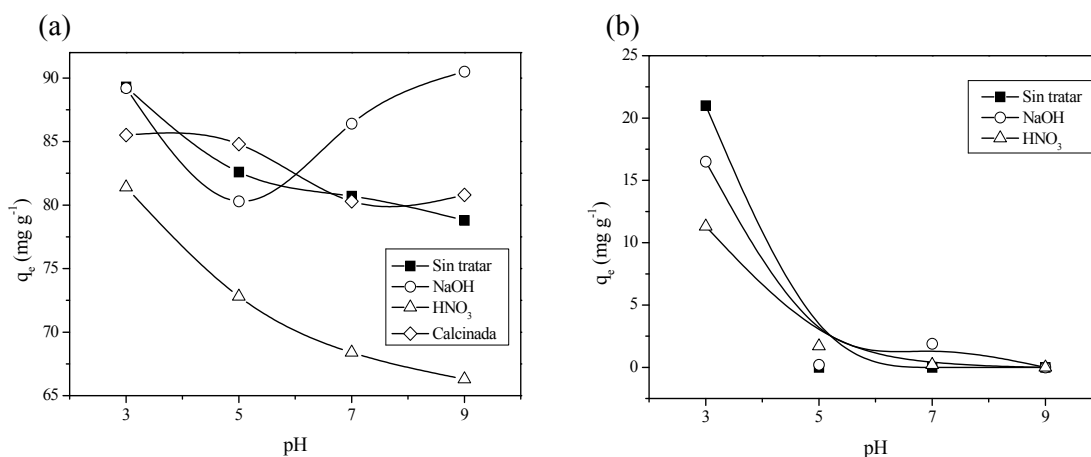


Figura 7-12. Efecto de las modificaciones superficiales de la sepiolita sobre la capacidad de adsorción sobre dicho sólido de los colorantes (a) MB y (b) OII.

La modificación de la sepiolita no consiguió mejorar la capacidad de adsorción de OII, y tampoco significativamente la de MB.

ii. Modelado del equilibrio de adsorción.

La correlación de los datos de equilibrio de adsorción con ecuaciones empíricas o teóricas es importante para el diseño y operación de los sistemas de adsorción. Se aplican tres modelos de equilibrio a los datos de equilibrio de adsorción de MB sobre sepiolita y Pansil: Freundlich, Langmuir y Sips. Los resultados del cálculo de los parámetros de error se pueden encontrar en el Anexo 3.

Tabla 7-6. Ajustes de los modelos de equilibrio.

Material	T (°C)	Langmuir				Freundlich			Sips			
		q_{sat} (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R_L	r^2	n_F	k_F	r^2	q_{sat} (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	n	r^2
Sepiolita	30	81	0.5	0.9	0.9733	8.8	48.0	0.9733	93	0.5	2.1	0.9905
	40	81	0.6	0.8	0.7549	10	51.1	0.7549	101	0.5	3.0	0.9851
	65	92	0.2	0.9	0.9680	8.9	52.3	0.9679	110	0.3	2.4	0.9891
Pansil	30	69	2.0	0.6	0.9908	17	52.9	0.9873	72	3.8	1.8	0.9909
	40	71	1.8	0.6	0.9869	16	53.3	0.9823	75	2.9	1.8	0.9951
	65	78	1.1	0.8	0.8157	9.9	50.9	0.9428	99	0.8	2.9	0.9927

Como era de esperar, los datos de adsorción sobre Pansil a las tres temperaturas ajustaron mejor a la ecuación de Sips, ya que se trata de un modelo de tres parámetros frente a Langmuir y Freundlich, que sólo emplean dos. Sin embargo, al estudiar los datos de la sepiolita, la ecuación de Sips no presentó ventajas significativas frente al modelo más sencillo de Langmuir, considerando el número de parámetros (HYBRID), aunque sí que se comportó mejor que Freundlich.

El parámetro R_L de Langmuir, denominado factor de separación o de equilibrio y calculado según la Ecuación 7-1, indica si la adsorción es favorable ($0 < R_L < 1$), desfavorable ($R_L > 1$) o lineal ($R_L = 1$)

Ecuación 7-1

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0}$$

Como se puede observar en la Tabla 7-6, el parámetro R_L presentó valores entre 0 y 1 en todos los sistemas adsorbato-adsorbente ensayados, indicando que la adsorción es favorable.

iii. Cinética. Resultados experimentales.

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en el estudio de la influencia sobre la cinética de adsorción de MB sobre sepiolita de la velocidad de agitación, tamaño de partícula, temperatura y dosis de adsorbente.

Tabla 7-7. Condiciones experimentales para el estudio de la cinética de adsorción de MB sobre sepiolita.

Condiciones experimentales	Variable de la que se estudia la influencia			
	Velocidad de agitación (r.p.m.)	Diámetro de partícula (mm)	Temperatura (°C)	Dosis de adsorbente (g)
T (°C)	30	30	30-40-65	30
N (r.p.m.)	500-600-700	500	500	500
C ₀ (mg·L ⁻¹)	300	300	300	300
V (ml)	25	25	25	25
d _p (mm)	0.294-0.250	0.417-0.500 0.294-0.250 <0.125	0.294-0.250	0.294-0.250
W (g)	0.05	0.05	0.05	0.03-0.05-0.07

a. Influencia de la velocidad de agitación.

La Figura 7-13 muestra el resultado obtenido en una serie de experimentos llevados a cabo en las condiciones experimentales detalladas en la Tabla 7-7. Valores de velocidad de agitación superiores a 450 r.p.m. aseguran que el sólido está completa y homogéneamente suspendido en la solución, y en estas condiciones se observó que no existe influencia de dicha variable sobre la velocidad de adsorción. Por tanto, se pudo colegir que la difusión externa no es la etapa limitante en este proceso de adsorción.

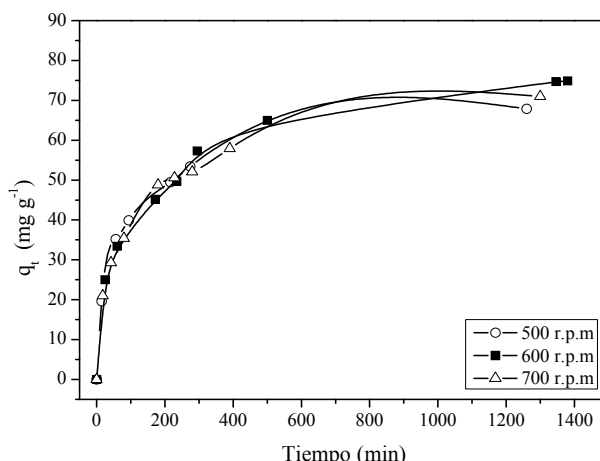


Figura 7-13. Curvas cinéticas: influencia de la velocidad de agitación.

b. Influencia del tamaño de partícula

La muestra de sepiolita se tamizó y se seleccionaron tres fracciones de sólido para estudiar la influencia de la difusión interna: 0.500-0.417, 0.294-0.250 y <0.125 mm. Los resultados mostrados en la Figura 7-14 indican que la velocidad de adsorción es mayor cuanto menor es el diámetro medio de partícula de adsorbente empleada. Por tanto, el tamaño de partícula es una variable fundamental en la cinética de adsorción. En los experimentos siguientes, se empleó como tamaño de partícula la fracción 0.294-0.250 mm con el fin de que los resultados no se vieran afectados por una distribución amplia de tamaños de partícula.

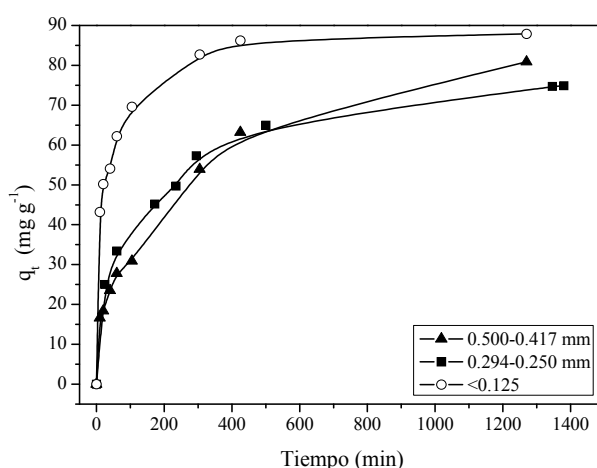


Figura 7-14. Curvas cinéticas: influencia del tamaño de partícula.

c. Influencia de la temperatura.

Es conocido que el aumento de temperatura hace disminuir la viscosidad de las fases líquidas y aumentar los procesos de difusión. Además, la temperatura determina la

capacidad de adsorción en el equilibrio de un adsorbente por un adsorbato particular. Sin embargo, la Figura 7-11 muestra que el efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción en el equilibrio de MB sobre sepiolita no es muy importante. No obstante, no se puede afirmar lo mismo sobre la cinética del proceso: la velocidad de adsorción aumentó al hacerlo la temperatura (Figura 7-15).

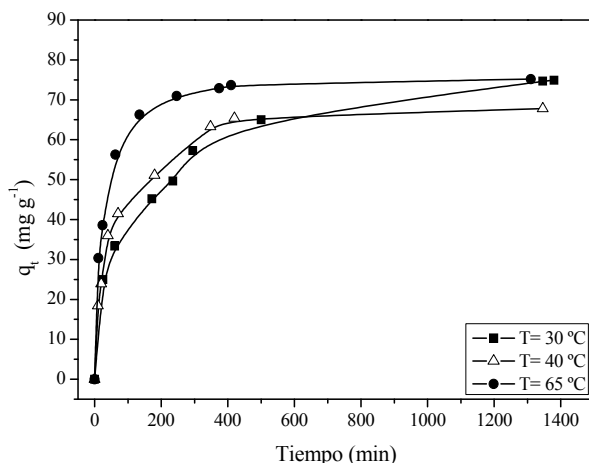


Figura 7-15. Curvas cinéticas: influencia de la temperatura.

d. Influencia de la dosis de adsorbente.

Con el fin de estudiar la influencia de la dosis de adsorbente sobre la cinética de adsorción de MB sobre sepiolita, se eligieron condiciones experimentales que determinaran un par concentración-capacidad de equilibrio situado sobre la meseta de la isoterma. Para ello se emplearon los valores de las variables indicados en la Tabla 7-7. La Figura 7-16 muestra que al cumplir estos requisitos, la velocidad de adsorción no se ve influida por la dosis de adsorbente añadido a la disolución.

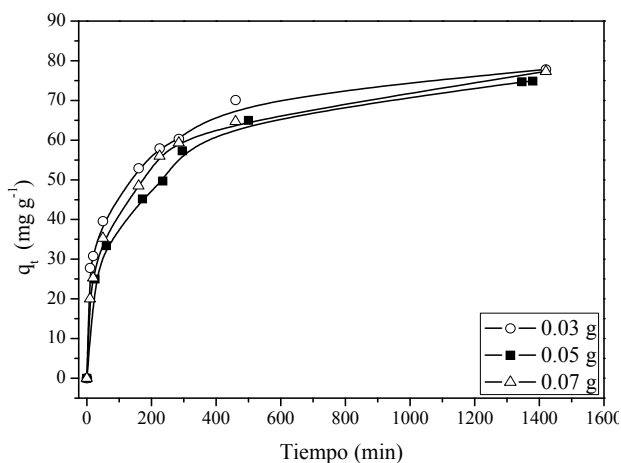


Figura 7-16. Curvas cinéticas: influencia de la dosis de adsorbente.

iv. Modelado de la cinética de adsorción.

Es importante ser capaz de predecir la velocidad con que transcurren los procesos de adsorción. Desde el punto de vista del diseño resulta suficiente utilizar modelos “agrupados” [21], tales como los que se enuncian a continuación:

- Modelo de Bangham.
- Ecuación de Lagergren (modelo de pseudoprimer orden). En muchos casos, este modelo no es aplicable en todo el intervalo de tiempos de contacto y sólo puede ajustar los datos de la etapa inicial del proceso de adsorción. Por tanto, algunos autores proponen emplear un modelo de pseudoprimer orden multi-etapa [22].
- Modelo de pseudosegundo orden.

Con la Tabla 7-8 se muestran los resultados obtenidos por el ajuste de los datos experimentales en las distintas condiciones a los tres modelos anteriores.

Tabla 7-8. Ajustes de los modelos cinéticos.

Variable	Valor	Bangham		
		k_r (mg·g ⁻¹ ·min ^(-1/n))	1/m	r ²
Velocidad de agitación (r.p.m.)	500	10.7	0.276	0.9449
	600	11.0	0.271	0.9812
	700	8.3	0.330	0.9928
d_p (mm)	0.5-0.417	6.6	0.356	0.9818
	0.294-0.250	11.0	0.271	0.9812
	<0.125	31.5	0.153	0.9650
Masa de adsorbente (g)	0.03	11.1	0.285	0.9784
	0.05	11.0	0.271	0.9812
	0.07	16.4	0.226	0.9839
T (°C)	30	11.0	0.271	0.9812
	40	8.9	0.343	0.9695
	50	12.5	0.335	0.9359
	65	17.4	0.257	0.9523

Tabla 7-8. Ajustes de los modelos cinéticos. (Continuación)

Variable	Valor	Pseudoprimer orden			Pseudosegundo orden		
		k_1 (min^{-1})	$q_{e,\text{cal}}$ (mg g^{-1})	r^2	$q_{e,\text{cal}}$ (mg g^{-1})	k_2 (g mg^{-1} min^{-1})	r^2
Velocidad de agitación (r.p.m.)	500	2.8E-03	57	0.9422	71	2.0E-04	0.9980
	600	3.0E-03	59	0.9840	80	1.2E-04	0.9974
	700	3.2E-03	60	0.9768	64	3.0E-04	0.9934
d_p (mm)	0.5-0.417	3.0E-03	66	0.9965	87	9.4E-05	0.9849
	0.294-0.250	3.0E-03	59	0.9840	80	1.2E-04	0.9974
	<0.125	6.0E-03	33	0.9561	89	4.2E-04	0.9987
Masa de adsorbente (g)	0.03	3.7E-03	9	0.9856	80	1.7E-04	0.9956
	0.05	3.0E-03	59	0.9840	80	1.2E-04	0.9974
	0.07	3.4E-03	52	0.9912	80	2.1E-04	0.9966
T (°C)	30	3.0E-03	59	0.9840	80	1.2E-04	0.9974
	40	3.2E-03	56	0.9662	70	3.5E-04	0.9993
	50	5.5E-03	59	0.9153	80	4.0E-04	0.9995
	65	8.7E-03	55	0.9621	76	6.7E-04	1.0000

Los valores de los coeficientes de correlación obtenidos para el ajuste de los datos experimentales a través de los modelos de pseudoprimer orden y Bangham son bajos comparados con los obtenidos a través del modelo de pseudosegundo orden, los cuales son superiores en todos los casos a 0.996, indicando el buen ajuste de este último modelo. Las mismas observaciones se obtuvieron al estudiar la adsorción de plaguicidas sobre carbón activado [23].

A modo de ejemplo se presenta la Figura 7-17, que permite comparar gráficamente el ajuste de una serie de datos cinéticos a los modelos seleccionados.

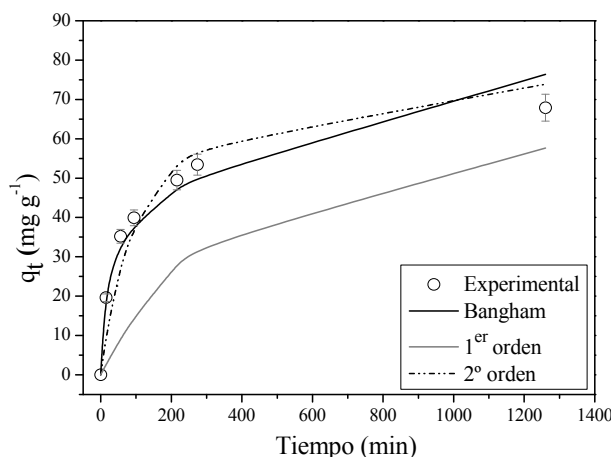


Figura 7-17. Ejemplo de comparación de los modelos cinéticos ($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$; $d_p=0.294\text{-}0.250\text{ mm}$; $\omega=500\text{ r.p.m.}$; $W=0.05\text{ g}$).

Además, el efecto de las variables estudiadas es reproducido adecuadamente por la tendencia de los valores de k_2 : aumenta con la temperatura de acuerdo con la ecuación de Arrhenius, disminuye con el tamaño de partícula y es independiente de la dosis de adsorbente y de la velocidad de agitación.

La constante cinética del modelo de pseudosegundo orden se ajustó a la ecuación de Arrhenius [24] con el fin de obtener un valor de la energía de activación:

Ecuación 7-2

$$\ln(k_2) = \ln(k_0) - \frac{E_a}{R \cdot T}$$

Donde E_a ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) es la energía de activación; k_2 ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) es la constante de velocidad de adsorción; k_0 ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) es el factor de Arrhenius, independiente de la temperatura; T (K) es la temperatura de la disolución.

El valor calculado de E_a es $39.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, consistente con los valores encontrados en bibliografía, donde E_a toma valores de $8.44\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para la adsorción de MB sobre jacintos de agua [25] y $87.56\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para la adsorción del mismo compuesto sobre sílice diatomea [26].

A partir de la energía de activación y empleando la ecuación de Eyring [27-29] se pueden calcular los valores de la energía libre (ΔG^*), entalpía (ΔH^*) y entropía (ΔS^*) de activación.

La Ecuación 7-3 se obtuvo originalmente para constantes cinéticas del modelo de primer orden [30]; sin embargo, ha sido ampliamente utilizada con constantes de

modelos de segundo orden a pesar del hecho de no resultar dimensionalmente homogéneas [31-32].

Ecuación 7-3

$$\ln\left(\frac{k_2}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_b}{h}\right) + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{R \cdot T}$$

Donde k_b ($1.381 \cdot 10^{-23}$ J·s) es la constante de Boltzmann y h ($6.626 \cdot 10^{-34}$) es la constante de Planck.

Finalmente, la energía de Gibbs se puede expresar como:

Ecuación 7-4

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T \cdot \Delta S^*$$

Los valores obtenidos para los parámetros de activación para el sistema MB – sepiolita se detallan en la Tabla 7-9. Los valores son similares a los presentados por Doğan y col [13] para el sistema MB – sepiolita a 20 °C y detallados en la Tabla 7-11. El carácter negativo de ΔS^* no resulta extraño para este proceso y corresponde con una disminución del grado de libertad de la especie adsorbida.

Tabla 7-9. Parámetros termodinámicos de activación.

T (°C)	ΔG^* (KJ mol ⁻¹)	ΔH^* (KJ mol ⁻¹)	ΔS^* (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
30	74.78	36.7	-125.2
40	76.03		
50	77.29		
65	79.17		

Tabla 7-10. Parámetros termodinámicos de activación [33].

T (°C)	ΔG^* (kJ mol ⁻¹)	ΔH^* (kJ mol ⁻¹)	ΔS^* (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
20	-53.1	14.8	-130.6

v. Mecanismo del proceso de adsorción.

Experimentalmente ya se ha demostrado que la etapa limitante de la velocidad en el proceso de adsorción de MB sobre sepiolita es la difusión interna, es decir, el movimiento del adsorbato por el interior de la partícula porosa.

a. Transferencia externa de masa.

Si se lleva a cabo un balance diferencial de materia de soluto se obtiene la Ecuación 7-5:

Ecuación 7-5

$$\left[\frac{d \frac{C_t}{C_0}}{dt} \right]_{t=0} = -k_f \cdot S_s$$

Por tanto, representando gráficamente $C_t/C_0 \rightarrow 0$ (todas las representaciones de este tipo corresponden en este trabajo a $t < 25$ min) frente al tiempo, la pendiente informa de $k_f S_s$, siendo k_f el coeficiente de transferencia externa de masa y S_s el área superficial específica calculada como:

Ecuación 7-6

$$S_s = \frac{6 \frac{W}{V}}{d_p \cdot \rho_p \cdot (1 - \varepsilon_p)}$$

Los resultados de este análisis se muestran en la Tabla 7-11:

Tabla 7-11. Parámetros de difusión externa.

Velocidad de agitación (r.p.m.)	d_p (mm)	Masa de adsorbente (g)	T (°C)	S_s (cm ² ·g ⁻¹)	k_f (cm·min ⁻¹)
500	0.272	0.05	30	0.487	0.0101
600	0.272	0.05	30	0.487	0.0140
700	0.272	0.05	30	0.487	0.0162
600	0.458	0.05	30	0.289	0.0204
600	0.062	0.05	30	2.118	0.0077
600	0.272	0.03	30	0.292	0.0397
600	0.272	0.04	30	0.389	0.0190
600	0.272	0.06	30	0.584	0.0108
600	0.272	0.07	30	0.681	0.0088
600	0.272	0.05	40	0.487	0.0171
600	0.272	0.05	50	0.487	0.0226
600	0.272	0.05	65	0.487	0.0236

Estos resultados indican que los coeficientes de transferencia externa de materia disminuyen al aumentar la dosis de adsorbente, y la representación del $\ln(k_f)$ frente $1/W$ presenta una tendencia lineal (coeficiente de correlación $r^2=0.9962$). Además los valores de k_f aumentaron al hacerlo la temperatura como era de esperar [34]. Asimismo existe una relación lineal entre $\ln(k_f)$ y $\ln(\omega)$, siendo ω la velocidad de agitación: los resultados indican que el coeficiente de transferencia externa de materia aumenta al hacerlo la velocidad de agitación.

b. Difusión intrapartícula: modelo de difusión intrapartícula.

El modelo de difusión intrapartícula asume que la difusión a través de la capa límite es despreciable y que la etapa limitante de la velocidad es la difusión intrapartícula en soluciones bien agitadas [35].

La Figura 7-18 presenta un ejemplo en el que la representación de q_t frente al tiempo consiste en dos tramos lineales de diferentes pendientes, lo que también ocurrió en todas las series de datos cinéticos de adsorción de MB sobre sepiolita obtenidos:

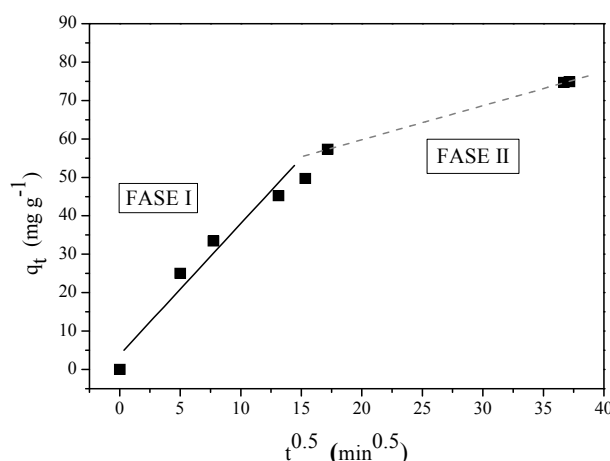


Figura 7-18. Modelo de difusión intrapartícula aplicado a la adsorción de MB sobre sepiolita ($T=30^\circ\text{C}$; $d_p=0.294\text{-}0.250\text{ mm}$; $\omega=500\text{ r.p.m.}$; $W=0.05\text{g}$).

Esta multilinearidad indica que están ocurriendo varias etapas que condicionan la cinética del proceso de adsorción, que deben ser analizadas independientemente. La interpretación de estas regiones es confusa en la bibliografía. Doğan y col [13] atribuyen la parte inicial de la curva a la difusión en los macroporos, y Kumar y col [36] explican que dicha parte informa de la difusión en la capa límite. Previamente, Sun y col [37] y Kumar y col [38] explicaron que al principio de la adsorción, el colorante se adsorbe sobre la superficie externa del sólido. Si aparecen efectos de la capa límite, k_{pI} (que corresponde a la pendiente de la recta que ajusta la parte inicial de la curva) debería variar al hacerlo la velocidad de agitación, y en este caso eso no ocurre (Tabla 7-12).

El mecanismo propuesto en esta memoria consiste en dos etapas. La etapa I corresponde a la adsorción en la superficie externa de la sepiolita, incluyendo los macro- y mesoporos, hasta que esta superficie externa alcanza la saturación. A partir de ese momento, el colorante empieza a penetrar a los poros menos accesibles, los microporos, de manera que la resistencia a la difusión aumenta, disminuyendo la velocidad de difusión. Por tanto, $k_{pI} > k_{pII}$ lo que significa que conforme se hace menor

el recorrido libre disponible para la difusión, con el bloqueo adicional de algunos poros, se reduce la magnitud de los parámetros de difusión [39].

La etapa II corresponde a la difusión en los microporos, la verdadera difusión interna. k_{pI} aumenta al disminuir el tamaño de partícula y al aumentar la dosis de adsorbente ya que ambos factores determinan un aumento de la superficie externa disponible. La Tabla 7-12 también muestra que la velocidad de adsorción en la etapa I se ve favorecida por los incrementos de temperatura. Sin embargo, las variaciones en k_{pII} no son tan regulares, lo que puede deberse a la estructura y composición de la sepiolita.

c. Coeficiente de difusión.

Los valores del coeficiente de difusión dependen en gran medida de las propiedades de la superficie del adsorbente. Varios autores han propuesto modelos para calcular los coeficientes de difusión intrapartícula. Entre estos modelos se escogieron dos debido a su aplicabilidad en el sistema en estudio.

La constante de velocidad de difusión intrapartícula se relaciona con la difusividad intrapartícula (D , $\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$) de la siguiente manera:

Ecuación 7-7

$$k_p = \frac{6 \cdot q_e}{R} \sqrt{\frac{D}{\pi}}$$

Si la difusión intrapartícula se entiende como el fenómeno únicamente producido en la etapa II del modelo de difusión intrapartícula, D se puede calcular como [35]:

Ecuación 7-8

$$D = \frac{k_{pII}^2 \cdot R^2 \cdot \pi}{36 \cdot q_e^2}$$

Sin embargo, existen autores que proponen otra manera de calcular este coeficiente [13, 40-41]. La Ecuación 7-9 deriva de un balance de materia desarrollado en un sistema de intercambio iónico considerando un volumen infinito de disolución: para sistemas donde la etapa limitante de la velocidad es la difusión intrapartícula, la concentración sobre la superficie del sólido es igual a la concentración en el seno del fluido. Esta condición implica que exista equilibrio en la interfase. Por tanto, para una partícula esférica, D se puede calcular a través de la Ecuación 7-9:

Ecuación 7-9

$$\bar{D} = 0.030 \frac{R^2}{t_{1/2}}$$

Donde el tiempo de adsorción medio $t_{1/2}$ se puede calcular como:

Ecuación 7-10

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e}$$

En este último caso, \bar{D} es una medida global de la difusión en el proceso de adsorción, diferente de la Ecuación 7-8 donde sólo se considera la difusión en los microporos. La Tabla 7-12 muestra los resultados obtenidos por ambos modelos. Se puede observar que en todos los casos $\bar{D} > D$ y el efecto que tiene la temperatura sobre ambos parámetros también difiere: mientras que \bar{D} aumenta conforme lo hace la temperatura, D disminuye. Esto es debido al errático comportamiento que muestra k_{pII} .

Tabla 7-12. Parámetros de difusión interna.

Velocidad de agitación (r.p.m.)	d_p (mm)	Masa de adsorbente (g)	T (°C)	$k_{pI}^{0.5}$ (g min ^{0.5} mg ⁻¹)	r^2	$k_{pII}^{0.5}$ (g min ^{0.5} mg ⁻¹)	r^2	D (cm ² min ⁻¹)	\bar{D} (cm ² min ⁻¹)
500	0.272	0.05	30	4.2055	0.9835	0.8346	0.9846	7.0E-09	3.6E-07
600	0.272	0.05	30	3.1111	0.9529	0.8882	0.9998	8.0E-09	2.1E-07
700	0.272	0.05	30	4.0192	0.9781	1.4492	0.9677	2.1E-08	5.4E-07
600	0.458	0.05	30	2.8704	0.9745	1.1759	1.0000	4.0E-08	4.7E-07
600	0.062	0.05	30	11.674	0.9744	0.9676	0.8056	2.0E-09	1.6E-07
600	0.272	0.03	30	2.4391	0.9915	0.475	1.0000	2.3E-09	2.9E-07
600	0.272	0.07	30	4.9949	0.9792	0.8382	0.9925	7.1E-09	3.7E-07
600	0.272	0.05	40	5.0893	0.9864	0.2109	0.8626	4.4E-10	6.3E-07
600	0.272	0.05	50	6.8476	0.9619	0.1415	1.0000	2.2E-10	7.8E-07
600	0.272	0.05	65	7.1051	0.9814	0.1197	0.9006	1.3E-10	1.2E-06

vi. Termodinámica de adsorción.

Para calcular los parámetros termodinámicos en los sistemas MB – sepiolita y MB – Pansil, se emplea la ecuación de Sips que es la que mejores resultados proporcionó en cuanto al ajuste de los datos experimentales de las isotermas de equilibrio.

El parámetro Q en la ecuación de Langmuir representa el calor isostérico, independiente de la fracción de carga superficial. Sin embargo el parámetro Q en la ecuación de Sips es una medida del calor de adsorción y puede ser calculado a través de la dependencia con la temperatura de b (constante de afinidad):

Ecuación 7-11

$$b = b_{\infty} \exp \left(\frac{Q}{R \cdot T} \right)$$

El parámetro Q definido a través de la constante de afinidad b es el calor isostérico de adsorción a una fracción de carga superficial de 0.5 [42].

Representando $\ln(b)$ frente $1/T$, la pendiente corresponde a Q y toma los valores detallados en la Tabla 7-13:

Tabla 7-13. Parámetros termodinámicos de la adsorción de MB.

Adsorbente	Q (kJ·mol ⁻¹)
Sepiolita	12.4
Pansil	39.2

El valor de Q correspondiente al Pansil es mayor que el de la sepiolita, lo cual era esperable ya que el efecto de la temperatura sobre la capacidad de adsorción es más evidente en las isothermas de adsorción de MB sobre Pansil que sobre sepiolita.

En ambos casos, los valores de Q indicaron fisisorción, como ya se apuntó a través de los parámetros calculados a partir de la ecuación de Eyring para el sistema MB-sepiolita (Tabla 7-9). Además estos valores son del orden de magnitud de los encontrados por otros autores [43].

4. Conclusiones.

- Se han llevado a cabo experimentos con el fin de estudiar la adsorción de MB y OII sobre dos arcillas adsorbentes, sepiolita y Pansil. El tiempo de equilibrio para la adsorción de MB sobre sepiolita se fijó en 24 h y sobre Pansil en 200 min. La capacidad de adsorción de ambos colorantes es mucho mayor cuando se pretende retener MB en lugar de OII.
- Los efectos de la temperatura y del pH sobre el equilibrio de MB son apreciables. Las modificaciones superficiales de la sepiolita en general

no son recomendables para la adsorción de MB. Sin embargo, el tratamiento con NaOH favorece la adsorción a determinados valores de pH, a pesar de que el tratamiento análogo con HNO₃ reduce la capacidad del material sin tratar.

- El equilibrio de adsorción de MB es favorable sobre los dos adsorbentes, y ambos sistemas son adecuadamente descritos por la ecuación de Sips.
- Asimismo se estudió la velocidad de adsorción del colorante catiónico sobre sepiolita, determinando el efecto de la velocidad de agitación, el tamaño de partícula, la temperatura y la dosis de adsorbente. La difusión externa no es la etapa controlante de la velocidad. El mecanismo de adsorción propuesto en este trabajo consiste en dos etapas cinéticas: la fase I corresponde a la adsorción sobre la superficie externa, incluyendo los macro- y los mesoporos, y la fase II corresponde a la difusión en los microporos, la verdadera difusión interna. Los coeficientes de velocidad de estas etapas experimentales, determinados a través del modelo de difusión intrapartícula resultan ser función de la temperatura. La velocidad de adsorción en la etapa I se ve favorecida a temperaturas crecientes, sin embargo, las variaciones de la velocidad en la etapa II no son tan regulares, debido posiblemente a la estructura de la sepiolita. Estos parámetros presentados pueden ser utilizados para comparar diferentes procesos de adsorción llevados a cabo en condiciones parecidas, pero no se pueden tomar como valores absolutos. Sería útil comprender el verdadero mecanismo para poder modelar el paso aleatorio de la molécula de colorante en un sistema poroso mediante métodos numéricos.

5. Bibliografía.

1. Liu, P. and L. Zhang, *Adsorption of dyes from aqueous solutions or suspensions with clay nano-adsorbents* Sep. Sci. Technol., 2007. **58**(1): p. 7.
2. El-Khaiary, M.I., J. Hazard. Mater., 2007. **147**(null): p. 28.
3. Balci, S., *Nature of ammonium ion adsorption by sepiolite: analysis of equilibrium data with several isotherms*. Water Research, 2004. **38**(5): p. 1129-1138.
4. <http://platea.pntic.mec.es/~cmarti3/INSTAL/TOLSA/mineral.htm>. [acceso 2011 25/Mayo].

5. Martínez, M., *Análisis del sector de la piedra natural en España 1999*, ed. R.M. 60. 2000.
6. Ip, A.W.M., J.P. Barford, and G. McKay, *Reactive Black dye adsorption/desorption onto different adsorbents: Effect of salt, surface chemistry, pore size and surface area*. Journal of Colloid and Interface Science, 2009. **337**(1): p. 32-38.
7. Bingol, D., N. Tekin, and M. Alkan, *Brilliant Yellow dye adsorption onto sepiolite using a full factorial design*. Applied Clay Science, 2010. **50**(3): p. 315-321.
8. Tekbas, M., N. Bektas, and H.C. Yatmaz, *Adsorption studies of aqueous basic dye solutions using sepiolite*. Desalination, 2009. **249**(1): p. 205-211.
9. Eren, E., y col., *Adsorption of basic dye from aqueous solutions by modified sepiolite: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study*. Desalination, 2010. **252**(1-3): p. 88-96.
10. Ugurlu, M., *Adsorption of a textile dye onto activated sepiolite*. Microporous and Mesoporous Materials, 2009. **119**(1-3): p. 276-283.
11. Künce, I. and S. Sener, *Adsorption of methylene blue onto sonicated sepiolite from aqueous solutions*. Ultrasonics Sonochemistry, 2010. **17**(1): p. 250-257.
12. Santos, S.C.R. and R.A.R. Boaventura, *Adsorption modelling of textile dyes by sepiolite*. Applied Clay Science, 2008. **42**(1-2): p. 137-145.
13. Dogan, M., Y. Özdemir, and M. Alkan, *Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite*. Dyes and Pigments, 2007. **75**(3): p. 701-713.
14. Alkan, M., y col., *Removal of reactive blue 221 and acid blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite*. Dyes and Pigments, 2005. **65**(3): p. 251-259.
15. Díaz Moreno, F.I., *Estudio de mejoras de los procesos de separación y purificación en la producción de cauchos sintéticos*, en *Departamento de Ingeniería Química*. 2010, Universidad Complutense de Madrid: Madrid.
16. Vicente-Rodríguez, M.A., y col., *Comparative FT-IR study of the removal of octahedral cations and structural modifications during acid treatment of several silicates*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 1996. **52**(13): p. 1685-1694.
17. Wang, S., H. Li, and L. Xu, *Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from wastewater*. Journal of Colloid and Interface Science, 2006. **295**(1): p. 71-78.

18. Özdemir, Y., M. Dogan, and M. Alkan, *Adsorption of cationic dyes from aqueous solutions by sepiolite*. Microporous and Mesoporous Materials, 2006. **96**(1-3): p. 419-427.
19. Weng, C.-H., Y.-T. Lin, and T.-W. Tzeng, *Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **170**(1): p. 417-424.
20. Tekin, N., y col., *Adsorption of cationic polyacrylamide onto sepiolite*. Journal of Hazardous Materials, 2006. **134**(1-3): p. 211-219.
21. Karagozoglu, B., y col., *The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **147**(1-2): p. 297-306.
22. Ho, Y.S. and G. McKay, *The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1998. **76**(4): p. 822-827.
23. Rodríguez, A., y col., *Removal of the pesticides diuron and carbofuran in aqueous solutions by activated carbon*. Fresenius Environmental Bulletin, 2009. **18**(11): p. 2093-2101.
24. Gutman, E.M., *Empiricism or self-consistent theory in chemical kinetics?* Journal of Alloys and Compounds, 2007. **434-435**: p. 779-782.
25. El-Khaiary, M.I., *Kinetics and mechanism of adsorption of methylene blue from aqueous solution by nitric-acid treated water-hyacinth*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **147**(1-2): p. 28-36.
26. Al-Qodah, Z., y col., *Adsorption of methylene blue by acid and heat treated diatomaceous silica*. Desalination, 2007. **217**(1-3): p. 212-224.
27. Dogan, M., H. Abak, and M. Alkan, *Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: Kinetics, mechanism and activation parameters*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **164**(1): p. 172-181.
28. Eyring, H., *The Activated Complex in Chemical Reactions*. The Journal of Chemical Physics, 1935. **3**(2): p. 107-115.
29. Atkins, P.W., *The Elements of Physical Chemistry*. 1996.
30. Krupčík, J., y col., *Methods for studying reaction kinetics in gas chromatography, exemplified by using the 1-chloro-2,2-dimethylaziridine interconversion reaction*. Journal of Chromatography A, 2008. **1186**(1-2): p. 144-160.
31. Anirudhan, T.S. and P.G. Radhakrishnan, *Kinetics, thermodynamics and surface heterogeneity assessment of uranium(VI) adsorption onto cation exchange resin*

- derived from a lignocellulosic residue*. Applied Surface Science, 2009. **255**(9): p. 4983-4991.
32. Yue, Q.-Y., y col., *Kinetics of adsorption of disperse dyes by polyepichlorohydrin-dimethylamine cationic polymer/bentonite*. Separation and Purification Technology, 2007. **54**(3): p. 279-290.
 33. Dogan, M., y col., *Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions*. Chemical Engineering Journal, 2006. **124**(1-3): p. 89-101.
 34. Walker, G.M., y col., *Kinetics of a reactive dye adsorption onto dolomitic sorbents*. Water Research, 2003. **37**(9): p. 2081-2089.
 35. Yang, X. and B. Al-Duri, *Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon*. Journal of Colloid and Interface Science, 2005. **287**(1): p. 25-34.
 36. Kumar, K.V. and K. Porkodi, *Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using Paspalum notatum*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **146**(1-2): p. 214-226.
 37. Sun, Q. and L. Yang, *The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle*. Water Research, 2003. **37**(7): p. 1535-1544.
 38. Kumar, K.V., V. Ramamurthi, and S. Sivanesan, *Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash*. Journal of Colloid and Interface Science, 2005. **284**(1): p. 14-21.
 39. Allen, S.J., G. McKay, and K.Y.H. Khader, *Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat*. Environmental Pollution, 1989. **56**(1): p. 39-50.
 40. Yadava, K.P., y col., *Fly ash for the treatment of Cd(II) rich effluents*. Environmental Technology Letters, 1987. **8**(1): p. 225 - 234.
 41. Helffrich, F., *Ion Exchange*. 1962.
 42. Do, D.D., *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. 1998.
 43. Khelifa, A., L. Benchehida, and Z. Derriche, *Adsorption of carbon dioxide by X zeolites exchanged with Ni²⁺ and Cr³⁺: isotherms and isosteric heat*. Journal of Colloid and Interface Science, 2004. **278**(1): p. 9-17.

8. Arcillas laminares.

Palabras clave: arcillas, bentonita, tierra de Fuller, hidrotalcita, caolinita.

INTRODUCCIÓN

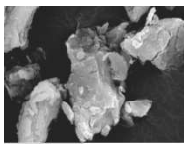
Las arcillas laminares son materiales que han suscitado el interés de la comunidad científica como adsorbentes de colorantes. Se trata de sólidos abundantes y, en general, de bajo precio.

En este capítulo se han elegido tres arcillas catiónicas (bentonita, caolinita y tierra de Fuller) y dos aniónicas (hidrotalcita y Syntal HSA 696).

ARCILLAS LAMINARES

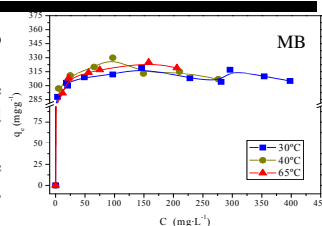
RESULTADOS EXPERIMENTALES

Bentonita

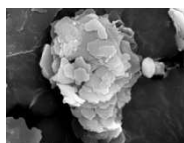


- Arcilla catiónica
- SEM: presenta una amplia distribución de tamaños de partícula.
- DRX: se trata de una esmectita tipo saponita.
- $S_{BET} = 83 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.
- FRX: sus componentes fundamentales son Si, O, Mg, Al y Fe.

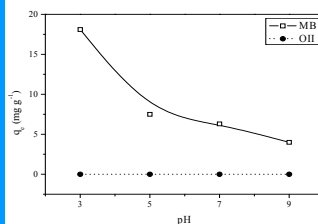
- Adsorbe MB pero no OII.
- El pH al que se maximiza la capacidad de MB es 7.
- Los tratamientos de activación ensayados no mejoran la q_e .



Caolinita



- Arcilla catiónica tipo 1:1
- SEM: se compone de placas planas pseudo-hexagonales.
- DRX: arcilla de alta pureza. Trazas de cuarzo.
- $S_{BET} = 7.1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.
- FRX: sus componentes fundamentales son Si, O, Mg, Fe y K.

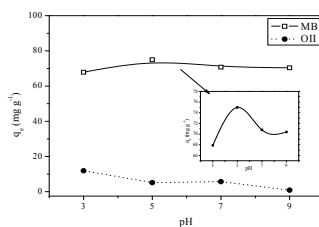


La capacidad de adsorción es mayor de MB que de OII pero en ambos casos son pequeñas.

Tierra de Fuller

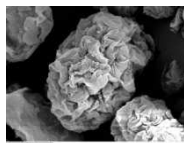


- Arcilla catiónica.
- SEM: se observan varios tipos de materiales apilados.
- DRX: material arcilloso compuesto por paligorskita, cuarzo, calcita, tridimita y ankerita.
- $S_{BET} = 78 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.
- FRX: sus componentes fundamentales son Si, O, Mg, Al y Ca.

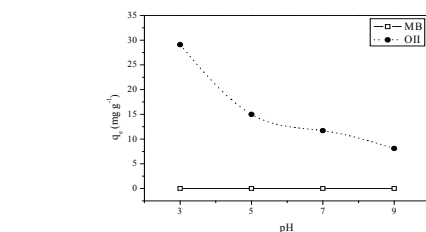


El sistema de adsorción MB-tierra de Fuller es endotérmico.

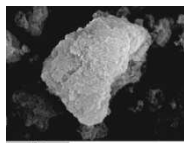
Hidrotalcita



- DRX: los parámetros cristalográficos son muy similares a los de la hidrotalcita patrón. El anión interlamilar en CO_3^{2-} .
- $S_{BET} = 13 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.
- FRX: sus componentes fundamentales son Al, Mg y O.



Syntal HSA 696



- DRX: material con muy alto grado de cristalinidad.
- $S_{BET} = 12 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.
- FRX: sus componentes fundamentales son Al, Mg y O. Por tanto, el anión que mantiene unidas las placas es CO_3^{2-} .

- La capacidad de adsorción de OII es mucho mayor que la de MB.
- El sistema OII-Syntal HSA 696 es exotérmico.
- Al calentar el material a 450°C se consiguen aumentar $S_{BET} = 137 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y la capacidad de adsorción alcanza valores superiores a $800 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

CONCLUSIONES.

Las arcillas catiónicas adsorben principalmente el colorante catiónico y las arcillas aniónicas preferentemente el aniónico.

No existe una relación tan directa entre la capacidad de adsorción y la superficie específica como ocurre en el caso de los materiales carbonosos.

El contenido del presente capítulo ha sido presentado en **11th Mediterranean Congress of Chemical Engineering** (Barcelona, 2008) bajo el título *Screening of adsorbents for removal of methylene blue* (Póster) y ha dado lugar a la publicación científica *Dyes adsorption on low cost adsorbents: inorganic materials. Desalination and water treatment science and engineering* (In Press)

1. Introducción.

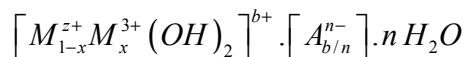
El término arcilla hace referencia a un material natural constituido en su mayor parte por minerales de grano fino, con comportamiento plástico cuando se le añaden cantidades apropiadas de agua y que endurece al ser secado. La Asociación Internacional Para el Estudio de las Arcillas (AIPEA) incluye en el término “minerales de arcilla” no solo a los filosilicatos sino también a otros minerales que presenten las propiedades citadas [1]. Se pueden distinguir dos tipos principales de arcillas, las arcillas catiónicas y las aniónicas. Las arcillas catiónicas son muy comunes en la naturaleza pero la síntesis de las arcillas aniónicas en el laboratorio es relativamente fácil y barata.

Las arcillas catiónicas están formadas por láminas de aluminosilicatos con carga negativa, de manera que entre las mismas se sitúan cationes para compensar la carga. Generalmente, el mejor indicador de qué tipo de arcilla se trata es el contenido en Al, Mg, Fe, K, Na y Ca. Otro criterio fundamental que distingue a unas arcillas de otras es la distancia basal, que corresponde a la distancia entre capas de la estructura cristalina.

Las arcillas catiónicas, al igual que el resto de los filosilicatos, presentan una estructura basada en el apilamiento de planos de iones oxígeno e hidroxilos. Los grupos tetraédricos $(\text{SiO})_4^{4-}$ se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas, de extensión infinita y fórmula $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos.

En las estructuras de las arcillas hay cationes que se coordinan con 6 oxígenos o grupos hidroxilo en forma de octaedro. Los cationes coordinados octaédricamente se entrelazan con aniones compartidos en una estructura bidimensional. Los planos de cationes octaédricos también se entrecruzan con planos de cationes tetraédricos a través de oxígenos compartidos, que son los oxígenos apicales de los tetraedros de silicio. El silicio tetraédrico puede estar, en parte, sustituido por Al^{3+} o Fe^{3+} . Estas capas tetraédricas se unen a otras octaédricas de tipo *gibbsita* o *brucita*. En ellas algunos Al^{3+} o Mg^{2+} , pueden estar sustituidos por Fe^{2+} o Fe^{3+} .

Las arcillas aniónicas están formadas por hidróxidos mixtos laminares, situándose los aniones y el agua en el espacio interlaminar. Los términos hidrotalcita (*hydrotalcite-type-HT*) e hidróxidos dobles laminares (*layered double hydroxides-LDH's*) se utilizan ampliamente para denominar este tipo de materiales. Sin embargo pueden recibir otras denominaciones según la composición y la simetría de los minerales, ya que las arcillas aniónicas se definen por su composición química, su espaciado basal y la secuencia de apilación. La fórmula siguiente describe su composición química:



Donde M es un catión metálico, A, un anión interlaminar, siendo el parámetro b igual a x o $2x-1$ cuando z es 2 ó 1, respectivamente.

Los parámetros de la celda unidad son a y c . El parámetro a define la distancia entre cationes en una misma lámina y su valor en función de la naturaleza del catión, por lo tanto depende del radio iónico y de la relación M^{2+}/M^{3+} . El parámetro c define la distancia del espacio interlaminar y depende de la secuencia de apilamiento de las láminas; c es función del tamaño del anión y en algunos aniones, del grado de hidratación. Los parámetros de la celda unidad se definen en función de los planos (003) y (110) de los análisis de difracción de rayos X:

Ecuación 8-1

$$c = 3 \cdot d_{003}$$

Ecuación 8-2

$$a = 2 \cdot d_{110}$$

El plano (003) define la distancia del espaciado interlaminar y el plano (110) determina la distancia entre cationes dentro de una lámina. Además considerando un valor de ancho de capa de brucita $b = 4.77 \text{ \AA}$ (Patrón ASTM 7-239) y el espaciado del plano (001) se calcula la distancia interlaminar entre capas e :

Ecuación 8-3

$$e = d_{003} - b$$

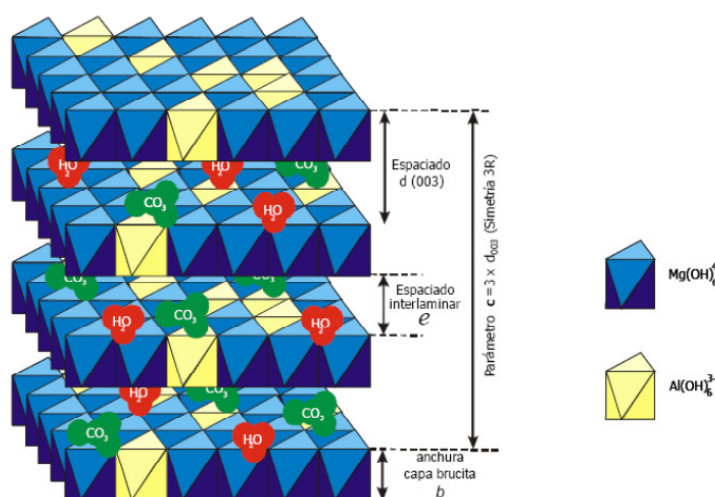


Figura 8-1. Esquema de la hidrotalcita [2].

Los materiales empleados en este estudio son tres arcillas catiónicas (bentonita, caolinita, tierra de Fuller) y dos tipos de hidrotalcitas. En el apartado *Introducción* de esta memoria se han definido sucintamente estos materiales. El uso de los mismos es variado y su aplicación como adsorbentes se está extendiendo. De hecho, una búsqueda en WOK el día 15/Septiembre/2011 con las palabras clave *Dye* + Adsorption* conduce a 252 resultados si se combinan con bentonita, 56 con caolinita, 6 con Tierra de Fuller y 51 con hidrotalcita.

La capacidad de adsorción de colorantes de estos materiales es muy variada. A continuación se presentan ejemplos de estos sistemas.

Tabla 8-1. Referencias sobre trabajos de adsorción de colorantes sobre bentonita.

Adsorbato	Adsorbente	Capacidad (mg·g ⁻¹)	Referencia
<i>Red Bezany</i>	Bentonita natural	35	[3]
	Bentonita tratada con ácido	40	
<i>Green Nylomine</i>	Bentonita natural	19	
	Bentonita tratada con ácido	24	
<i>MB</i>	Bentonita	172	[4]
<i>Acid Scarlet 19</i>	Bentonita modificada con poli-epiclorhidrin-dimetilamina.	47	[5]
<i>Acid Blue 2G</i>		35	
<i>Congo Red</i>	Bentonita cálcica	107	[6]

Tabla 8-2. Referencias sobre trabajos de adsorción de colorantes sobre caolinita.

Adsorbato	Adsorbente	Capacidad (mg·g ⁻¹)	Referencia
<i>Reactive Blue 221</i>	Caolinita	3	[7]
<i>Aniline Blue</i>	Caolinita	1.6	[8]
	Modificada con tetraborato de sodio	2	
<i>MB</i>	Caolinita	14	[9]

Tabla 8-3. Referencias sobre trabajos de adsorción de colorantes sobre tierra de Fuller.

Adsorbato	Adsorbente	Capacidad (mg·g ⁻¹)	Referencia
<i>Toluidine Blue</i>	Tierra de Fuller	196	[10]
	Tierra de Fuller tratada con álcali	1187	
	Tierra de Fuller tratada con ácido	89	
<i>Basic Blue 99</i>	Tierra de Fuller	1200	[11]
<i>Acid Blue 25</i>		220	

Tabla 8-4. Referencias sobre trabajos de adsorción de colorantes sobre hidrotalcita.

Adsorbato	Adsorbente	Capacidad (mg·g ⁻¹)	Referencia
<i>Cibacron Yellow LS-R</i>	Hidrotalcita	80	[12]
<i>Acid Blue 29</i>	Hidrotalcita	30	[13]
<i>Green Benzanyl F2B</i>	Hidrotalcita	40	[14]
	Hidrotalcita tratada con dodecilsulfato sódico	175	

2. Materiales y procedimientos.

I. Materiales.

i. Adsorbentes y reactivos.

Como adsorbentes se emplearon cinco materiales inorgánicos: Bentonita (TOLSA S.A.), caolinita (Fluka), tierra de Fuller (Sigma-Aldrich), hidrotalcita (Sigma-Aldrich) y Syntal HSA 696 (Süd-Chemie).

ii. Colorantes.

Se emplean como adsorbatos MB (*Methylene Blue*, *Basic Blue 9*) y OII (*Orange II*, *Acid Orange 7*), proporcionados por Alfa Aesar y Sigma-Aldrich respectivamente.

II. Procedimiento experimental.

i. Adsorbentes.

Los materiales se emplearon sin purificaciones posteriores a su recepción. Sin embargo, fueron sometidos a tratamientos de activación con la intención de mejorar su capacidad adsorbente:

Tabla 8-5. Tratamientos de activación clasificados por sólido.

Material	Referencia	Tratamiento térmico	Tratamiento químico
Bentonita	[15]	Calcinación a 450 °C durante 4.5 h.	15 g de bentonita se mezclaron con 100 ml de H ₂ SO ₄ 5 M a 30 ° C durante 4.5 h. Lavado posterior con agua.
		Calcinación a 200 °C durante 2 h.	15 g de bentonita se mezclaron con 100 ml de NaOH 5 M a 30 ° C durante 4.5 h. Lavado posterior con agua.
Tierra de Fuller	[16]	Calcinación a 450 °C durante 4.5 h.	2.5 g de muestra se mezclaron con 250 ml de HCl 6 M a 95 °C en un frasco de Pírex con reflujo.
			2.5 g de muestra se mezclaron con 250 ml de HNaOH 6 M a 95 °C en un frasco de Pírex con reflujo.
Caolinita	[9]	Calcinación a 450 °C durante 4.5 h.	6 g de muestra se mezclaron con 100 ml de NaOH 1 M durante 4 h en un frasco de Pírex con re reflujo.
			6 g de muestra se mezclaron con 100 ml de HNO ₃ 1 M durante 4 h en un frasco de Pírex con reflujo.

Tabla 8-5. Tratamientos de activación clasificados por sólido. (Continuación).

Material	Referencia	Tratamiento térmico	Tratamiento químico
Hidrotalcita	-	-	-
Syntal HSA 696	[17]	Calcinación a 450 °C durante 4.5 h.	

La caracterización textural de los sólidos se llevó a cabo mediante adsorción de nitrógeno a 77 K y porosimetría de intrusión de mercurio. La morfología de las muestras se analizó mediante microscopía electrónica de barrido.

Asimismo se realizaron análisis termogravimétricos en atmósfera inerte y con el fin de conocer la química superficial, se obtuvieron espectros de infrarrojo con

transformada de Fourier FTIR. Los análisis de difracción de rayos X para la identificación de las fases cristalinas se obtuvieron con un difractómetro de polvo. Finalmente, la composición de las muestras se analizó mediante fluorescencia de rayos X.

ii. Adsorción de colorantes.

La adsorción de colorantes con un volumen de disolución de 25 ml se llevó a cabo siguiendo el procedimiento experimental detallado en el capítulo de esta memoria denominado *Materiales y Procedimientos*.

Se estudió la influencia del pH de la disolución inicial sobre la capacidad del sólido en ensayos que se realizaron a 30 °C, concentración inicial de 300 mg·L⁻¹, y empleando 0.05 g de adsorbente en todos los casos, salvo cuando el sólido es bentonita, en cuyo caso se utilizaron 0.03 g.

Se continuó el estudio de los sistemas sólido-colorante con capacidades de adsorción significativas. Para ello, se obtuvieron datos experimentales de las isothermas de adsorción a diferentes temperaturas (Tabla 8-6).

Tabla 8-6. Valores de las variables de operación en la determinación de las isothermas de adsorción.

	Colorante	pH	C ₀ (mg L ⁻¹)	V (ml)	W (g)	T (°C)
Bentonita	MB	7	500	25	0.006-0.056	30. 40. 65
Tierra de Fuller	MB	5	300	25	0.020-0.135	30. 40. 65
Syntal HSA 696	OII	7	300	25	0.01-0.12	30. 65
Syntal HSA 696 calcinada a 450 °C	OII	7	500	25	0.0002-0.002	30. 65

Una vez obtenidas las isothermas de adsorción experimentales, se procede a su modelado, empleando varias ecuaciones, como son las isothermas de Langmuir, Freundlich, Sips (Langmuir-Freundlich) y Redlich-Peterson.

3. Resultados experimentales y discusión.

I. Caracterización de los adsorbentes.

i. Morfología y caracterización textural.

En general, de las imágenes de microscopía electrónica de barrido de los sólidos caracterizados se puede inferir que todas las partículas tienen tamaños similares.

La imagen de la bentonita (Figura 8-2) muestra que este material presenta una morfología de agregados regulares con una estructura laminar. La agregación de las láminas es la que provoca que la porosidad de estos materiales sea principalmente debida a huecos intersticiales, macro y mesoporos [18].

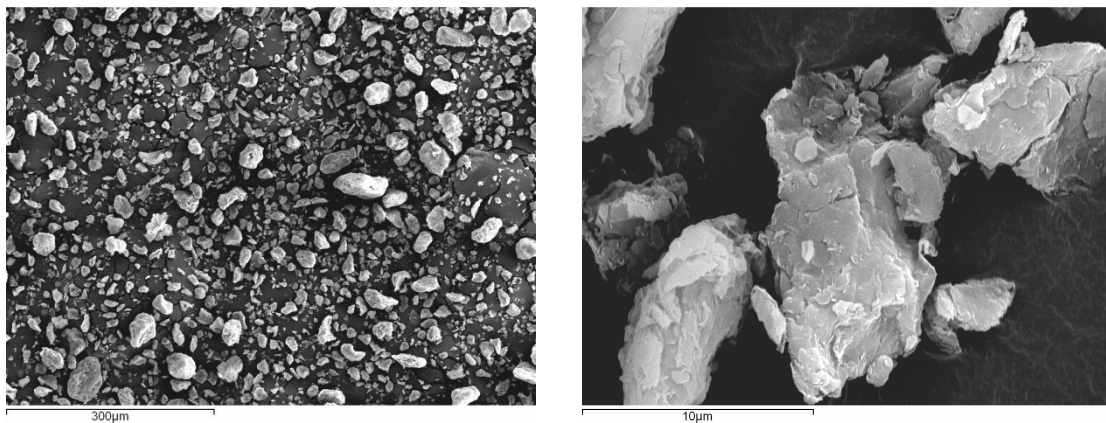


Figura 8-2. Imágenes SEM de la bentonita.

En la Figura 8-3 se observa como la tierra de Fuller está compuesta por materiales con diferente apariencia, uno filamentosos y otro no poroso. Además la distribución de tamaños de partícula es amplia.

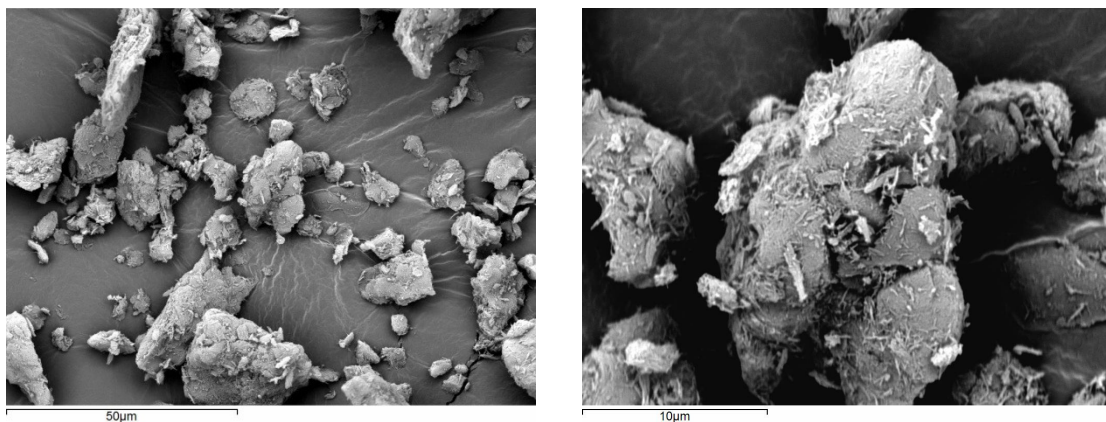


Figura 8-3. Imágenes SEM de la tierra de Fuller.

La Figura 8-4 muestra como la caolinita está formada por agregados de láminas planas de forma pseudo-hexagonal de un tamaño medio en general menor de 5 μm [19-20].

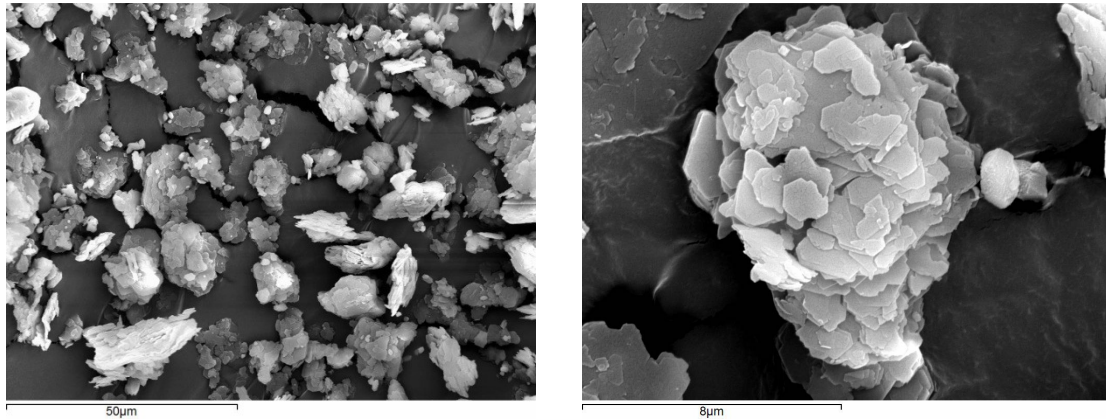


Figura 8-4. Imágenes SEM de la caolinita.

Los cristales planos observados en la Figura 8-5 corresponden posiblemente a los cristales de hidrotalcita Al-Mg [21]. Estas estructuras planas no son tan fácilmente visibles en la Figura 8-5. El apilamiento de las estructuras forma intersticios que pueden acomodar agua superficial extrínseca y otros adsorbatos.

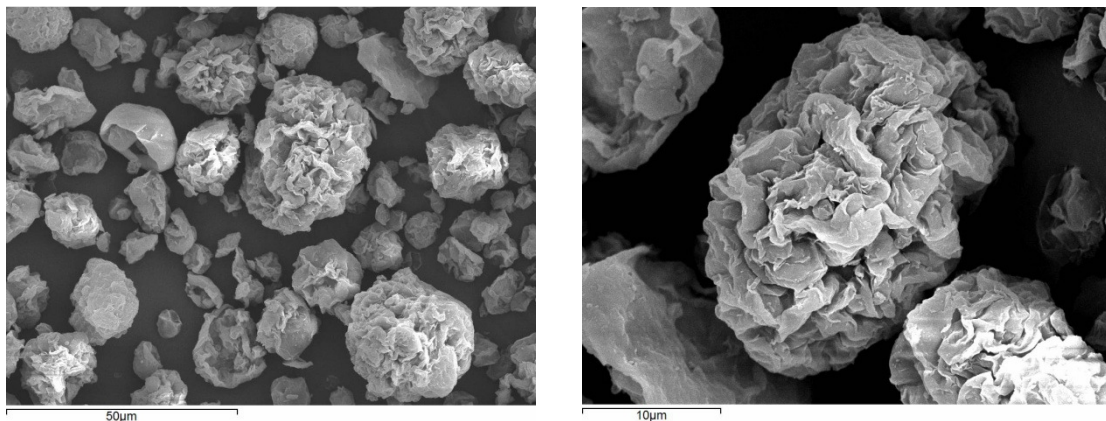


Figura 8-5. Imágenes SEM de la hidrotalcita.

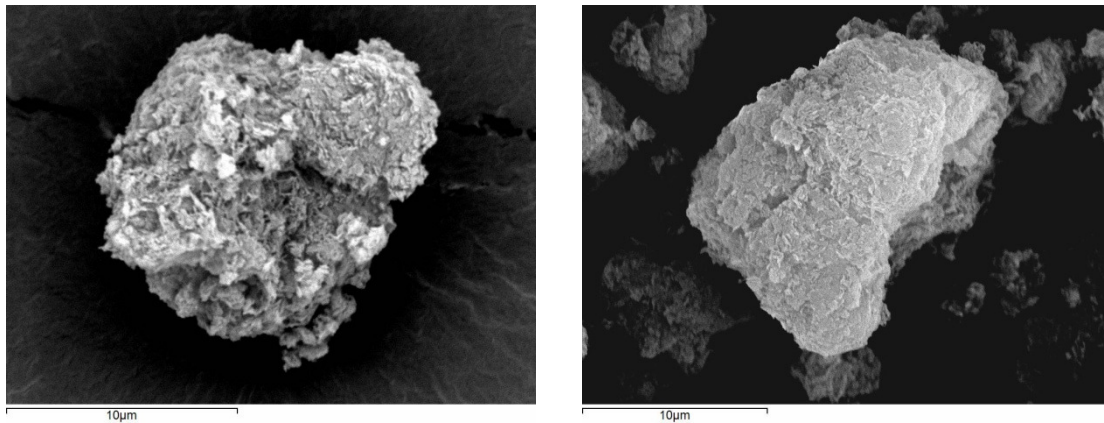


Figura 8-6. Imágenes SEM de Syntal HSA 696.

Los análisis de difracción de rayos X, que permiten identificar las fases cristalinas de los materiales, se presentan a continuación.

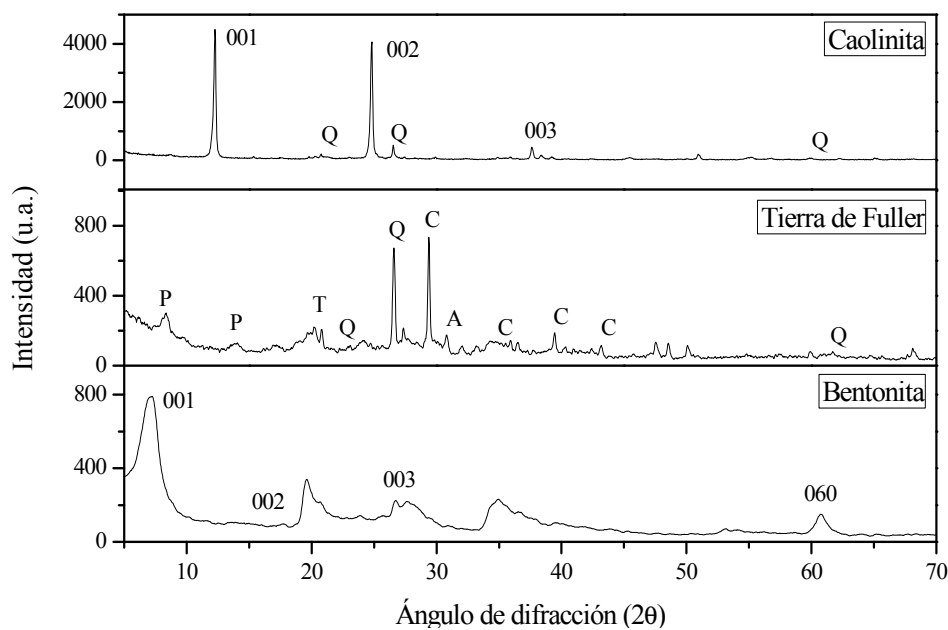


Figura 8-7. Difractograma de (a) caolinita, (b) Tierra de Fuller y (c) bentonita.

La gran intensidad y definición de los picos de difracción de los espacios basales de la **caolinita** muestran una alta cristalinidad. Este espectro es típico de este tipo de materiales con geometría 1:1 con un espacio basal (001) de 7.2 Å ($2\theta = 12.3^\circ$), inferior a la de los materiales 2:1 [22]. Se observa también la coexistencia de cuarzo en la muestra [23] aunque la intensidad de los picos señala que la cantidad es bastante pequeña.

Los análisis DRX de la **tierra de Fuller** muestran que esta arcilla es mezcla de diferentes minerales. En concreto, se observan los picos característicos de la paligorskita (P) ($2\theta = 8.4$ y 14°), cuarzo (Q) ($2\theta = 20.8$, 26.7 , 60°), calcita (C) ($2\theta = 29.4$,

36.0, 39.5, 43.2, 47.6, 48.6°), tridimita (T) ($2\theta = 20.3^\circ$ A) y ankerita (A) ($2\theta = 3.8^\circ$). Es decir, una mezcla de filosilicatos de estructura de forma acicular (paligorskita) con carbonatos (calcita y ankerita) y compuestos de sílice amorfa (cuarzo y tridimita). En la imagen SEM (Figura 8-3), se observa como la morfología es de agregados sobre los que se encuentran depositadas las partículas de paligorskita, lo que le confiere una alta área superficial. De todas las arcillas ferromagnéticas, la paligorskita y la sepiolita son las dos con más contenido en sílice, teniendo la paligorskita mayor proporción de cationes Al^{+3} y Fe^{3+} que la sepiolita (mayoritariamente Mg^{2+}), lo que le confiere a la paligorskita un carácter principalmente dioctaédrico y más ácido que la sepiolita [24-25].

El difractograma obtenido en el análisis de la **bentonita** se muestra en la Figura 8-7. El pico (001) de 12.3 Å ($2\theta = 7.2^\circ$), refleja que el material está interestratificado con una capa de agua entre las capas (entre 9.6 y 12.4 Å) [26]. Esta distancia basal está directamente relacionada con la humedad relativa a la que está sometida el material [27]. Esta estructura es propia de esmectitas [23]. El pico a 1.52 Å ($2\theta = 60.8^\circ$) reflejaría un carácter dioctaédrico (cationes octaédricos con +3 de carga) [27], al ser menor de 1.54 Å. No obstante, la elevada cantidad de magnesio que posee (Tabla 8-10) hace pensar que el material sería trioctaédrico. Al no estar muy lejos del valor de referencia (1.54 Å) y tener una cantidad de aluminio apreciable, hace pensar que éste está sustituyendo al silicio tetraédrico y desplazando la banda (060) a valores superiores, más cercanos a 1.54 Å. Un material dentro del grupo de las bentonitas, que tiene carácter trioctaédrico con una cantidad apreciable de Al es la saponita. El pico (060) para la saponita aparece en la literatura [28-30] a 1.52 Å. Es decir, el material denominado bentonita corresponde a una saponita.

Los difractogramas de los materiales tipo **hidrotalcita** presentan unas características comunes como son la presencia de picos intensos y agudos para valores bajos de 2θ , mientras que los picos que aparecen a ángulos mayores son menos intensos y generalmente asimétricos. Al observar el difractograma del material denominado hidrotalcita (Figura 8-8) se comprueba que evidentemente se trata de una hidrotalcita; sin embargo, el ruido base y la poca definición de algunos picos sugiere la pérdida de cristalinidad de algunas zonas del material. Las ecuaciones 7-1 y 7-2 permiten calcular los parámetros de la celda unidad del material, descritos gráficamente en la Figura 8-1.

Tabla 8-7. Parámetros cristalográficos de la hidrotalcita.

Espaciado para el plano (Å)		Parámetros de la celda unidad de la hidrotalcita (Å)		Espaciado interlaminar (Å)
d_{110}	1.52	a	3.0	e = 3
d_{003}	7.7	c	23.1	

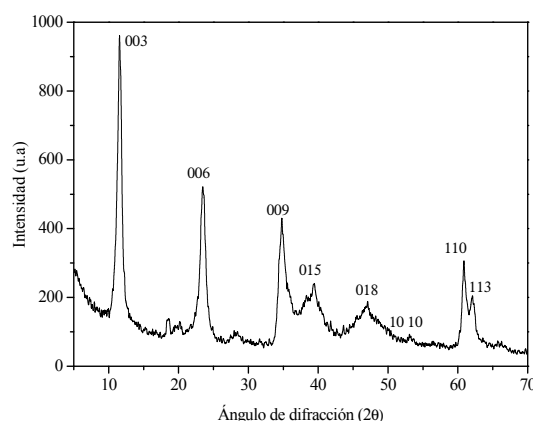


Figura 8-8. Difractograma de la hidrotalcita.

El valor de d_{003} confirma que el anión interlaminar es carbonato [31].

La Figura 8-9 muestra el difractograma del Syntal HSA 696. Se trata de un material con un alto grado de cristalinidad, con picos intensos y bien definidos que permiten calcular los parámetros cristalográficos de las celdas (Tabla 8-8). Estos parámetros coinciden con los de la hidrotalcita y son muy similares a los de la hidrotalcita patrón ASTM 14-91 ($a=3.07$ y $c=23.23$ Å).

Tabla 8-8. Parámetros cristalográficos del Syntal HSA 696.

Espaciado para el plano (Å)		Parámetros de la celda unidad de la hidrotalcita (Å)		Espaciado interlaminar (Å)
d_{110}	1.52	a	3.0	e = 3
d_{003}	7.7	c	23.1	

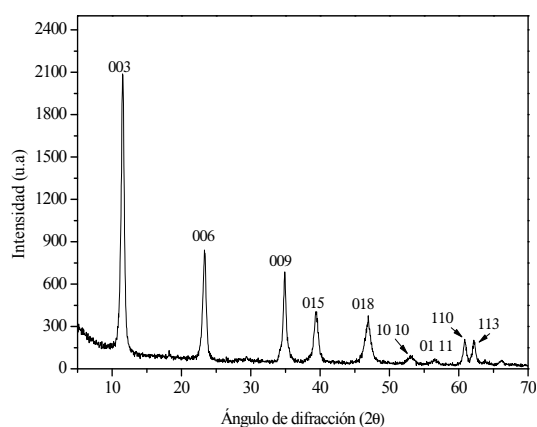


Figura 8-9. Difractograma del Syntal HSA 696.

Las porosimetrías (Tabla 8-9) permiten comprobar que los materiales que mayor superficie específica presentan son la bentonita y la tierra de Fuller, siendo la mayor parte de ésta atribuible a superficie externa. La caolinita a pesar de ser una arcilla catiónica también presenta una superficie mucho menor debido a su estructura 1:1. Tanto la hidrotalcita como el Syntal HSA 696 presentan estructuras porosas muy similares y con baja superficie específica.

Tabla 8-9. Resultados de la caracterización textural de los adsorbentes.

Material	Porosimetría de N ₂		Porosimetría de Hg	
	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	S _{ext} (m ² g ⁻¹)	ε (%)	ρ _{partícula} (cm ³ g ⁻¹)
Bentonita	83	65	72.61	0.8464
Tierra de Fuller	78	64	82.81	0.4844
Caolinita	7	4	79.78	0.6589
Hidrotalcita	13	13		
Syntal HSA 696	12	12	69.69	0.4006

ii. Composición, química superficial y estabilidad térmica.

Los análisis de fluorescencia de rayos X ponen de manifiesto las diferencias fundamentales entre las arcillas aniónicas y catiónicas. Las primeras son óxidos mixtos de aluminio y magnesio, por lo que éstos son sus componentes fundamentales. Las arcillas catiónicas corresponden a silicatos, por lo que su contenido en silicio supone casi el 50 % de la composición total.

Si se compara la hidrotalcita con el Syntal HSA 696 se comprueba que las proporciones de aluminio y magnesio están invertidas, por lo que la carga positiva de la hidrotalcita será mayor que en el Syntal HSA 696. El anión que mantiene unidas las láminas es el anión carbonato, pero que no es detectable por FRX, aunque su presencia se manifiesta en los espectros FTIR (Tabla 8-12) y los análisis de DRX.

La composición de la bentonita reafirma que se trata de saponita al presentar magnesio en su composición.

La composición de la tierra de Fuller es la más compleja, hallándose cantidades significativas de Al, Ca, Fe, Mg, O y Si, lo que concuerda con los análisis de DRX que indican que se trata de un sólido compuesto por paligorskita, calcita, ankerita, cuarzo y tridimita.

La caolinita es por definición un silicato de aluminio hidratado, que son los componentes principales que aparecen en su composición.

Tabla 8-10. Resultados de los análisis de fluorescencia de rayos X (%).

	Bentonita	Tierra de Fuller	Caolinita	Hidrotalcita	Syntal HSA 696
Al	2.71	5.6	19.96	31.72	25.28
Ca	0.19	7.05	0.05	0.02	0.7
Fe	1.45	3.2	0.46	-	-
K	0.9	0.75	1.71	-	-
Mg	15.1	5.63	-	24.04	30.33
Na	0.83	-	-	-	-
O	48.21	47.41	49.69	44.14	44.24
P	0.01	0.4	0.27	0.01	0.11
Pb	-	-	0.41	-	-
Si	30.28	29.44	27.02	0.07	0.32
Ti	-	0.35	0.27	-	-

Los elementos con una presencia inferior a 0.1% no se incluyen en la tabla

La identificación de los picos de los espectros FTIR de las arcillas se presenta en la Tabla 8-11 y la Tabla 8-12. El agua adsorbida da lugar a un hombro muy ancho en torno a 3430 cm^{-1} en todos los materiales. Esta agua se adsorbe principalmente en los huecos entre capas unida a diferentes cationes. El tamaño y carga del catión presente dará lugar a un desplazamiento de esa banda para las arcillas tipo 2:1 (todas menos la caolinita que es 1:1) [32-33]. A mayor relación carga/radio del catión presente, la banda se desplaza a menores frecuencias. El máximo de las diferentes arcillas de estructura 2:1 (en cm^{-1}) es mayor para la tierra de Fuller (3415) que para la bentonita (3450). La relación carga/radio de los cationes que suelen estar presentes en la zona entre láminas para estos materiales es el siguiente: $\text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^{+} > \text{K}^{+}$. Lo que concuerda con que la capa octaédrica de la tierra de Fuller (montmorillonita y paligorskita) tiene gran cantidad de cationes Al^{3+} y Fe^{3+} .

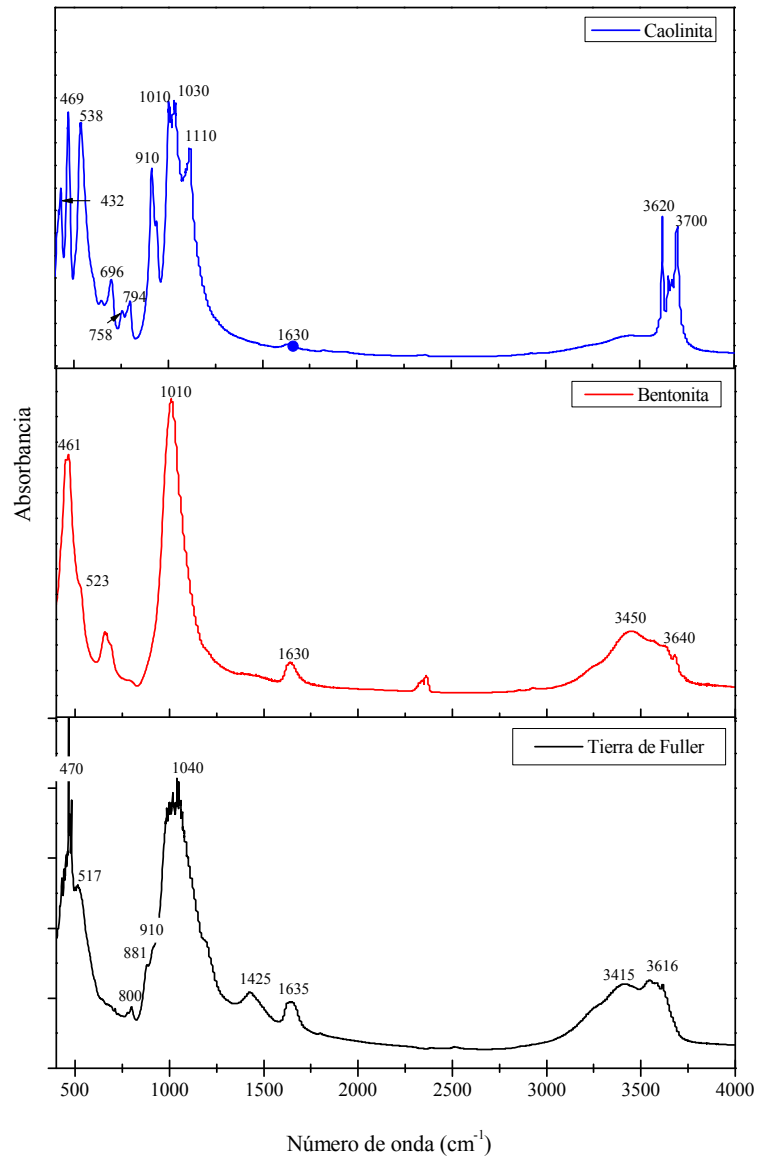


Figura 8-10. Espectros FTIR de las arcillas catiónicas.

Tabla 8-11. Identificación de los picos de los espectros de FTIR de las arcillas catiónicas.

Material	Número de onda (cm ⁻¹)	Identificación del pico
Bentonita [34]	3640	Estiramientos Al-Mg-OH
	3430	H-O-H estiramientos (para H ₂ O)
	1630	Flexión H-O-H
	1010	Estiramientos Si-O
	523	Flexión Al-Si-O
	461	Flexión Si-O-Si

**Tabla 8-11. Identificación de los picos de los espectros de FTIR de las arcillas catiónicas.
(Continuación).**

Material	Número de onda (cm ⁻¹)	Identificación del pico
Caolinita [35-36]	3694-3620	Banda de estiramientos O-H (Típico del grupo caolín)
	1630	Presencia de agua
	1110	Cuarzo
	1033-1005	Si-O
	910	Deformación Al ₂ OH (superficie interna OH)
	794-757	Si-O-Si
	695	Si-O-Si
	538	Al-O-Si
	469-432	SiO ₂
Tierra de Fuller [33, 37]	3616	Grupos Al ₂ OH (Típicos de paligorskita)
	3400	Estiramientos H-O-H
	1635	Flexión H-O-H
	1425	Impurezas de calcita
	1040 banda	Sílice amorfa
	910	Deformación Al-Al-OH
	881	Deformación Al-Fe-OH
	800	Fase tridimensional de sílice amorfa
	517	Vibraciones de flexión Si-O-Al (octaédrica)
	470	Vibraciones de flexión Si-O-Si.

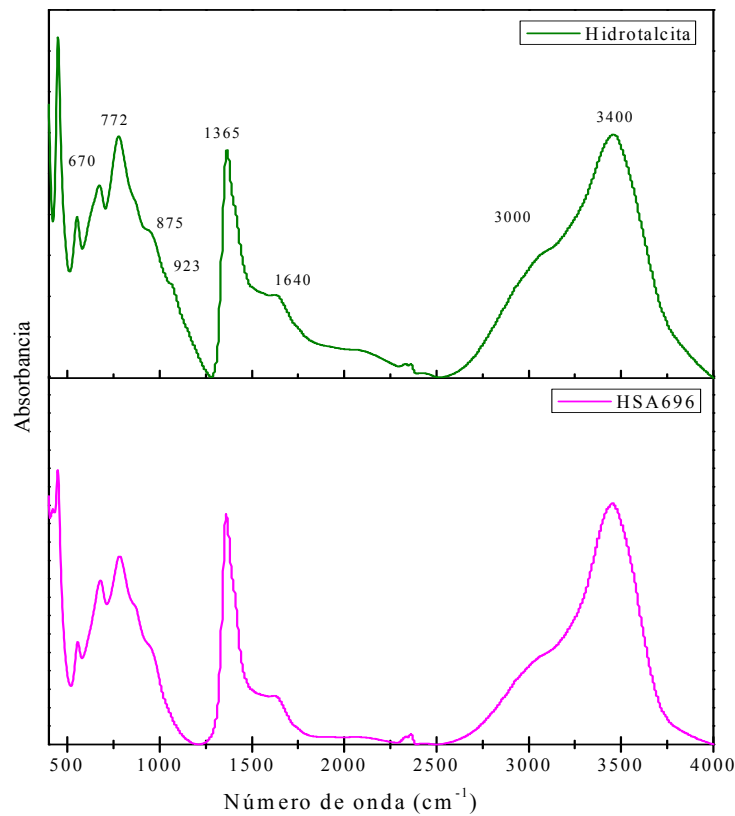


Figura 8-11. Espectros FTIR de las arcillas aniónicas.

Tabla 8-12. Identificación de los picos de los espectros de FTIR de las arcillas aniónicas

Material	Número de onda (cm-1)	Identificación del pico
Hidrotalcita y Syntal HSA 696 [38]	Banda 3400	Agua interlaminar
	1640	Deformación H-O-H
	1360, 875, 670	Iones carbonato
	1090-922-772	Enlaces Al-OH

Finalmente, los análisis termogravimétricos permiten analizar el comportamiento térmico de los materiales (Figura 8-12).

La bentonita es un material estable en atmósfera inerte hasta 700 °C, produciéndose únicamente la eliminación del agua fisisorbida a bajas temperaturas (menores de 100 °C).

La caolinita presenta un bajo contenido en humedad. En torno a 500 °C se produce la deshidroxilación de la estructura (pasando a denominarse *metacaolinita*) y sería de esperar que a partir de 985 °C se produjese la transición a espinela. [39].

La tierra de Fuller presenta un cierto grado de humedad, que corresponde a la variación de masa a baja temperatura. Entre 600 y 700 °C se produce la descomposición del carbonato cálcico [40], presente debido a la existencia de calcita en el material.

Las curvas DTG de la hidrotalcita y Syntal HSA 696 son muy similares, pudiéndose distinguir varios tramos:

- Hasta 120 °C: se produce la eliminación del agua fisisorbida.
- Entre 120-200 °C: se elimina el agua interlaminar, formándose una estructura laminar con reducción del espacio basal.
- Entre 200 y 400 °C: se produce la descomposición de los carbonatos y la condensación de los grupos hidroxilos en las capas octaédricas. Conforme se eliminan los aniones interlaminares se produce una reducción del espacio basal.
- A partir de 400 °C se colapsa la estructura laminar con la pérdida de los aniones interlaminares [41]. A temperaturas superiores se producen transiciones a otras estructuras pero éstas no conllevan diferencias de masa.

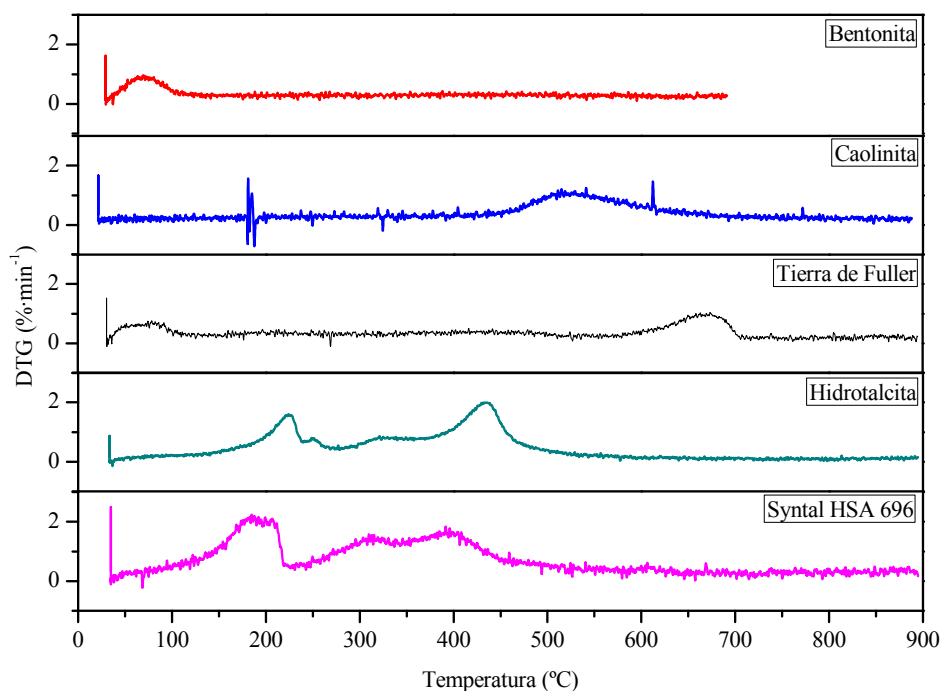


Figura 8-12. Análisis termogravimétricos de los sólidos en estudio.

II. Adsorción de colorantes sobre bentonita.

En la Figura 8-13 se muestran los resultados correspondientes a la adsorción de MB y OII sobre bentonita a diferentes valores de pH.

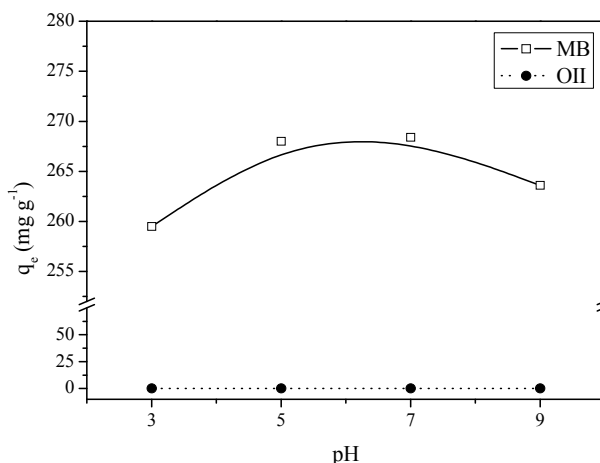


Figura 8-13. Capacidad de adsorción de la bentonita en función del pH.

Se puede observar que la bentonita presenta altas capacidades de adsorción para el MB pero no así para el OII, cuya capacidad es nula. El hecho de que se adsorba MB pero no OII sugiere que el mecanismo a través del cual se está reteniendo el colorante es un intercambio iónico de los cationes interlaminares Na, K y Ca (Tabla 8-10) que mantienen la estructura de la arcilla por el colorante catiónico. Este mecanismo puede ser clave a la hora de regenerar el adsorbente.

Las partículas de esmectita están cargadas negativamente de una manera difusa, es decir, no hay una densidad de carga alta en un punto dado de la superficie aniónica. Esto permite que la molécula de colorante cargada positivamente se incorpore a las posiciones interlaminares [42].

El pH que maximiza la q_e para el MB es $\text{pH} = 7$. Bagane y Guiza [43] establecieron en 2000 que la capacidad de adsorción de este colorante sobre un material de bentonita alcanza un máximo a $\text{pH}=7$ ya que es en este valor de pH cuando se alcanza un equilibrio entre las fuerzas electrostáticas de Coulomb y las de van der Waals.

El tratamiento de la bentonita con ácido es el que provoca mayor reducción de la capacidad de adsorción a pesar de que se esperaba un aumento de la superficie específica al descomponerse la estructura de esmectita. Además el intercambio con H^+ durante la activación también debería aumentar la superficie específica. Ambos efectos deberían traducirse en un aumento de la capacidad de adsorción de MB [15], lo que sin embargo no ocurre. A pH básico aumenta ligeramente la capacidad; es a este pH donde

menos H^+ y más Na^+ hay en el medio añadido por el uso de NaOH para incrementar artificialmente el pH. Además el material tratado con NaOH presenta una q_e está por debajo del material sin tratar. Para encontrar las causas de estas disminuciones sería necesario caracterizar las arcillas tratadas. Los tratamientos térmicos no afectan de manera significativa a las capacidades de adsorción, ya que el sólido no sufre modificaciones a estas temperaturas (Figura 8-14 (a)). En cuanto al OII como adsorbato, ninguno de los tratamientos ensayados es capaz de mejorar las propiedades adsorbentes de la bentonita (Figura 8-14 (b)).

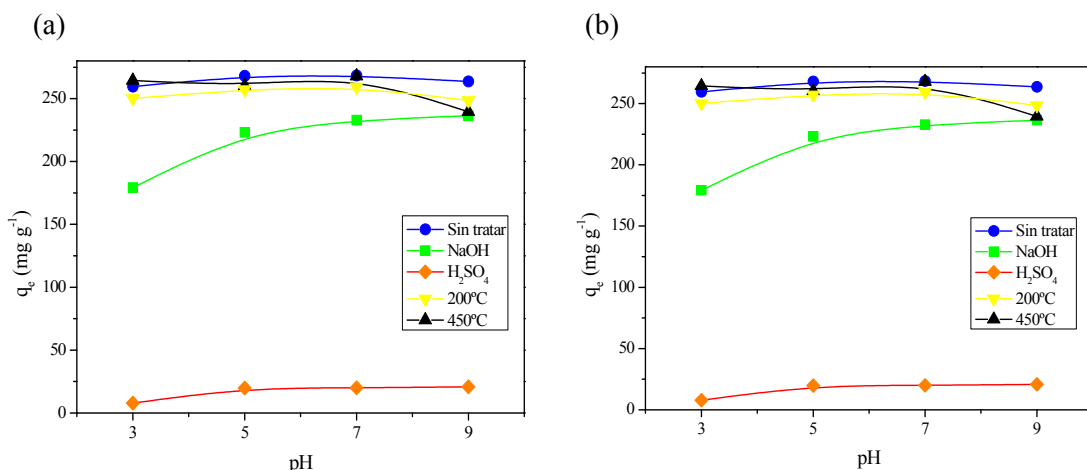


Figura 8-14. Capacidades de adsorción sobre bentonita modificada de (a) MB y (b) OII.

Para continuar el estudio de la bentonita como adsorbente se elige MB como adsorbible a $pH=7$ y se obtienen experimentalmente las isotermas de adsorción.

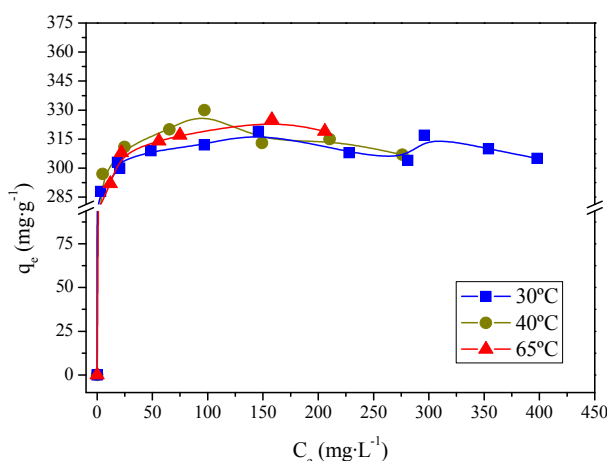


Figura 8-15. Isotermas de adsorción de MB sobre bentonita.

La Figura 8-15 muestra que se trata de isotermas tipo L de Langmuir. Existe bastante dispersión de los datos, no obteniéndose una influencia clara de la temperatura sobre q_e en el intervalo de temperaturas estudiado, lo que sugiere bajos calores de adsorción motivados por fuerzas de naturaleza física y no química: fisisorción.

Se modelan las isotermas con los modelos de Langmuir, Freundlich, Sips y Redlich-Peterson. Los parámetros de error se pueden encontrar en el Anexo 4.

Tabla 8-13. Parámetros de los ajustes de las isotermas de adsorción de MB sobre bentonita.

T (°C)	Langmuir			Freundlich		
	q_{sat} (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	r^2	k_F (L g ⁻¹)	n_F	r^2
30	303	28	0.9670	266	33	0.9857
40	308	23	0.9762	269	29	0.9852
65	309	5.4	0.9822	256	24	0.9806

**Tabla 8-13. Parámetros de los ajustes de las isotermas de adsorción de MB sobre bentonita.
(Continuación).**

T (°C)	Sips				Redlich-Peterson			
	q_{sat} (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	n	r^2	k_R (L g ⁻¹)	a_R (L mg ⁻¹)	β	r^2
30	324	200	3.3	0.9946	21651	79	0.98	0.9901
40	330	122	3.1	0.9935	14927	53	0.97	0.9907
65	325	18.2	2.3	0.9904	2834	10	0.98	0.9877

Los coeficientes de correlación de los modelos de Sips y Redlich-Peterson son similares y superiores a los modelos con tan sólo dos parámetros pero al estudiar la desviación estándar y la función HYBRID, Sips se revela como el modelo que mejor ajusta este sistema experimental.

III. Adsorción de colorantes sobre caolinita.

Se procede exactamente igual que se ha hecho con la bentonita. En primer lugar se comprueba la posibilidad de emplear caolinita como adsorbente de los colorantes seleccionados:

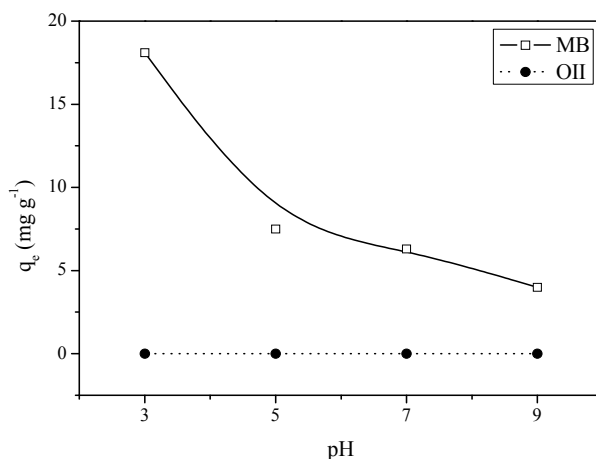


Figura 8-16. Capacidad de adsorción de la caolinita en función del pH.

La Figura 8-16 muestra como la capacidad de adsorción de MB de la caolinita es mucho menor que la de la bentonita, así como la de OII es también nula, sugiriéndose también un mecanismo de intercambio catiónico. En este caso es el K^+ el ión que se intercambia por la molécula catiónica de colorante. Las escasas sustituciones isomórficas en las láminas 1:1 de la caolinita hacen que la carga neta sea mínima lo que, unido a su baja área superficial, hace que su capacidad de adsorción del colorante catiónico sea tan baja.

Se analiza el efecto de los diferentes tratamientos de activación ensayados y se comprueba (Figura 8-17) que ninguno de ellos mejora las propiedades adsorbentes de la caolinita. Tampoco consiguen aumentar en absoluto la capacidad de adsorción de OII sobre caolinita.

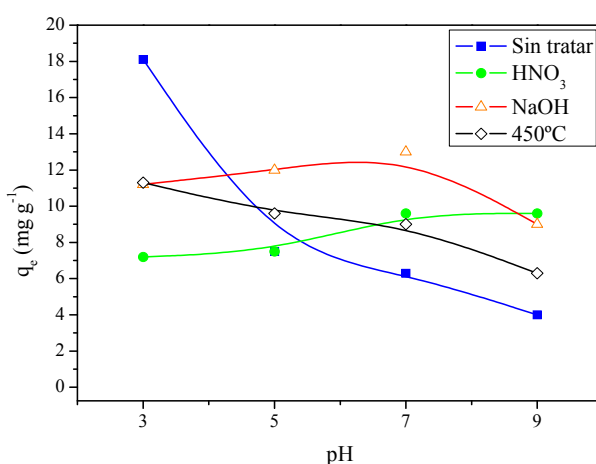


Figura 8-17. Capacidades de adsorción de MB sobre caolinita modificada.

Dada la baja capacidad de la caolinita como adsorbente de MB ($q_{pH=3}=18 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) y siendo nula para el OII se abandona en este punto el estudio de este material. Sin

embargo, las capacidades calculadas experimentalmente son similares a las que se pueden encontrar en bibliografía para este sólido (Tabla 8-2).

IV. Adsorción de colorantes sobre tierra de Fuller.

La tierra de Fuller es la tercera arcilla catiónica en estudio en este capítulo. Es por tanto de esperar que adsorba MB pero no OII. Se analiza la influencia del pH sobre la capacidad de adsorción:

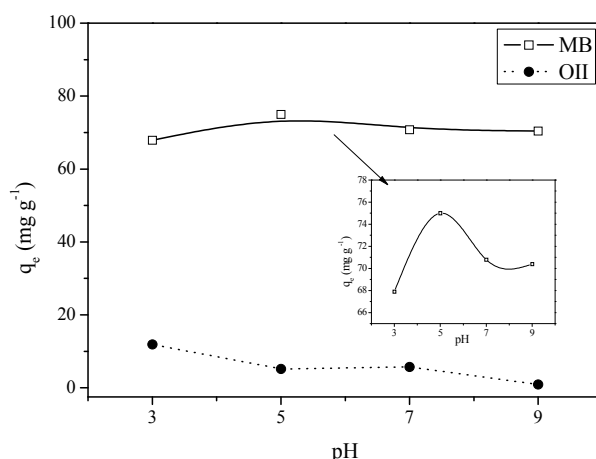


Figura 8-18. Capacidad de adsorción de la tierra de Fuller en función del pH.

La capacidad de adsorción de MB sobre la arcilla denominada tierra de Fuller es similar a la presentada por el sistema sepiolita-MB. La Figura 8-18 muestra que la q_e del sistema tierra de Fuller-MB presenta un máximo a pH=5; sin embargo, la diferencia entre el máximo y el mínimo es inferior al 10 %.

Se comprueba el efecto de las modificaciones sobre la capacidad de adsorción de este sólido:

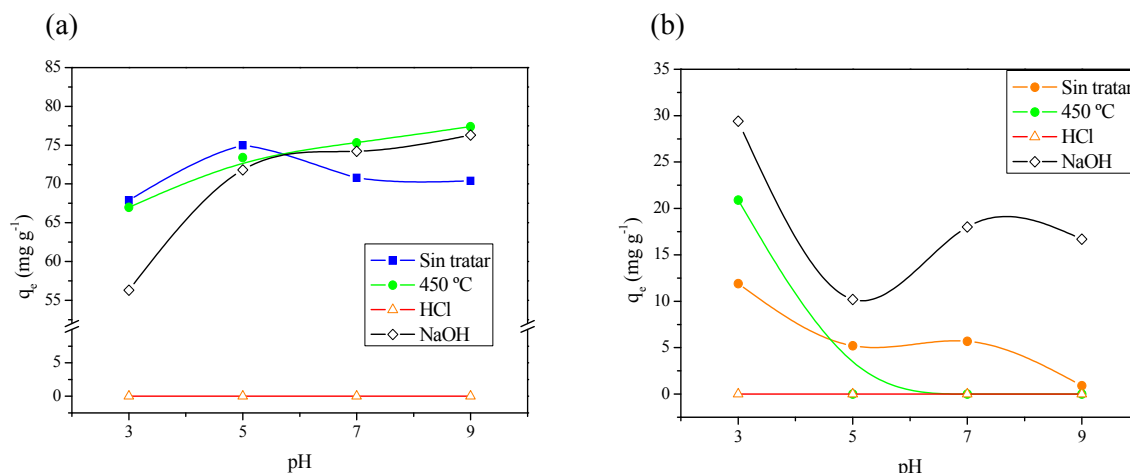


Figura 8-19. Capacidades de adsorción sobre tierra de Fuller de (a) MB y (b) OII.

En el caso de la adsorción sobre la arcilla modificada (Figura 8-19), tanto el tratamiento con NaOH como la calcinación a 450 °C parecen favorecer la adsorción de ambos colorantes a determinados pH; esta potenciación de la q_e es más evidente en el caso del OII. El tratamiento con ácido anula completamente la adsorción, posiblemente debido a la destrucción de la estructura de la arcilla con la consiguiente aparición de sílice amorfa [16].

Sin embargo se continúa con el estudio del sistema tierra de Fuller-MB, comprobándose cuál es el efecto de la temperatura sobre la capacidad, a través de las isotermas de adsorción obtenidas en las condiciones detalladas en la Tabla 8-6.

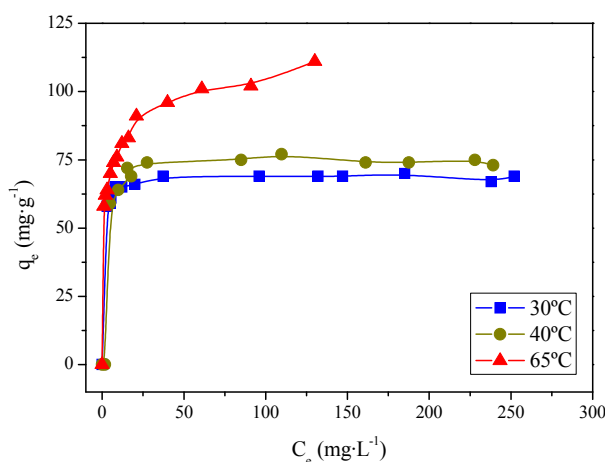


Figura 8-20. Isotermas de adsorción de MB sobre tierra de Fuller.

Las isotermas representadas en la Figura 8-20 muestran un sistema endotérmico (incrementos de temperatura conducen a aumentos de q_e) y con alta afinidad del sólido por el adsorbato (isoterma tipo L). A 30 y 40 °C la meseta aparece completa, indicando que se ha llenado completamente la monocapa. Sin embargo, a 65 °C el intervalo de concentración estudiado no es suficiente para este llenado.

Las capacidades obtenidas experimentalmente son menores que las encontradas en bibliografía (Tabla 8-3). La dispersión de los datos es mucho menor que en el caso de las isotermas sobre bentonita (Figura 8-15) y eso permite conseguir mejores parámetros de ajuste (Anexo 4):

Tabla 8-14. Parámetros de los ajustes de las isothermas de adsorción de MB sobre tierra de Fuller.

T (°C)	Langmuir			Freundlich		
	q_{sat} (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	r^2	k_F (L g ⁻¹)	n_F	r^2
30	69	1.5	0.9964	58	31	0.989
40	78	0.45	0.9765	47	9.9	0.8519
65	100	0.57	0.9404	58	7.2	0.9946

Tabla 8-14. Parámetros de los ajustes de las isothermas de adsorción de MB sobre tierra de Fuller.
(Continuación).

T (°C)	Sips				Redlich-Peterson			
	q_{sat} (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	n	r^2	k_R (L g ⁻¹)	a_R (L mg ⁻¹)	β	r^2
30	69	2.2	1.2	0.9966	109	1.6	0.99	0.9964
40	75	0.41	0.61	0.9934	26	0.27	1.0	0.9866
65	168	0.03	3.8	0.9965	288	6.5	0.87	0.9959

El modelo de Langmuir reproduce bien las isothermas que representan que se ha completado la monocapa, lo que no tiene lugar a 65 °C. El modelo de Sips, al disponer de un parámetro más de ajuste permite ajustar más adecuadamente este sistema.

V. Adsorción de colorantes sobre hidrotalcita.

La hidrotalcita se emplea como potencial adsorbente de colorantes (Figura 8-21):

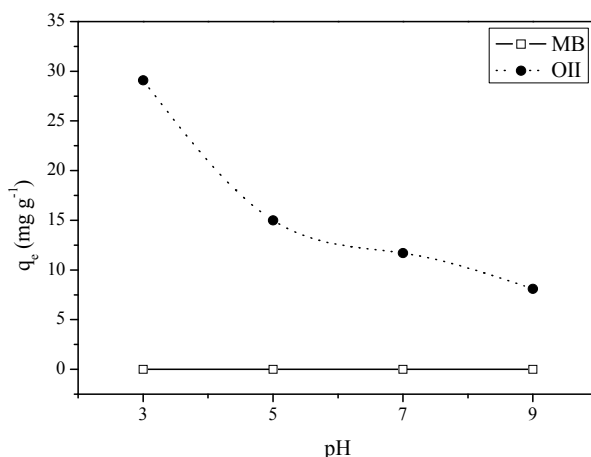


Figura 8-21. Capacidad de adsorción de la hidrotalcita en función del pH.

Se comprueba un vez más que el mecanismo de adsorción de las arcillas es fundamentalmente el intercambio iónico. En este caso, al tratarse de una arcilla aniónica, es capaz de intercambiar el ión carbonato que mantiene unidas las láminas por la molécula aniónica de OII.

La capacidad obtenida experimentalmente a $\text{pH}=3$ es similar a la presentada en bibliografía para otro colorante aniónico: *Acid Blue 29* [13].

VI. Adsorción de colorantes sobre Syntal HSA 696.

El último material ensayado es el Syntal HSA 696. En principio, y por similitud con la hidrotalcita anterior, el Syntal HSA 696 debería presentar propiedades adsorbentes del colorante aniónico pero no del catiónico.

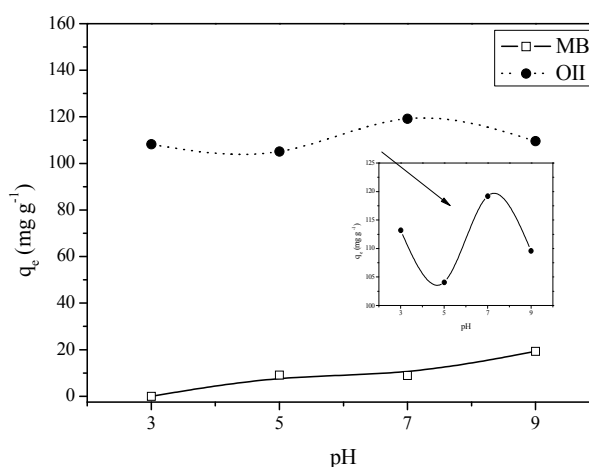


Figura 8-22. Capacidad de adsorción del Syntal HSA 696 en función del pH.

Sin embargo, al estudiar la Figura 8-22 se comprueba que la capacidad de adsorción del sistema Syntal HSA 696-OII es mucho mayor que cuando se emplea hidrotalcita. Para determinar el efecto de la temperatura sobre q_e se obtienen las isotermas de adsorción experimentales:

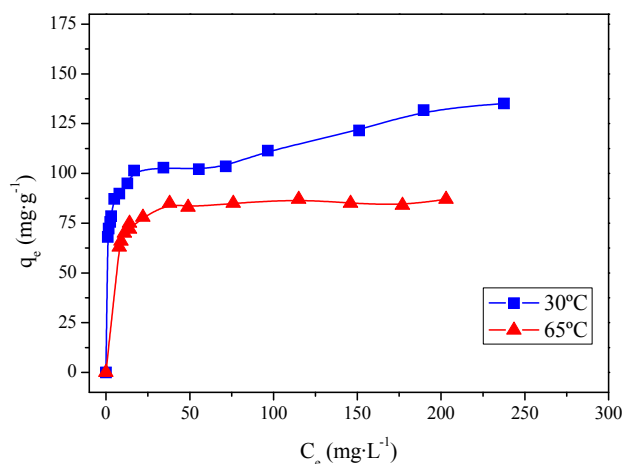


Figura 8-23. Isotermas de adsorción de OII sobre Syntal HSA 696.

La Figura 8-23 muestra que se trata de un sistema con alta afinidad del sólido por el adsorbente, donde incrementos de temperatura conducen a disminuciones de la capacidad de adsorción (sistema exotérmico). Los parámetros de ajuste de estos datos experimentales a los diferentes modelos elegidos se presentan en la Tabla 8-15.

Se calcina el material a 450 °C y se comprueba cuál es el efecto de este tratamiento sobre la capacidad de adsorción de los colorantes:

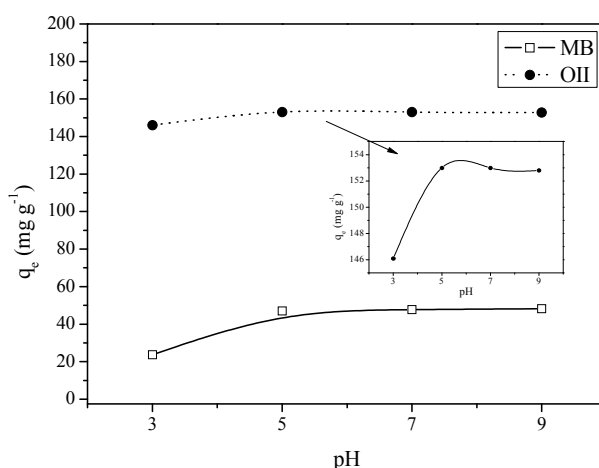


Figura 8-24. Capacidad de adsorción del Syntal HSA 696 calcinado a 450 °C en función del pH.

El tratamiento de calcinación provoca un importante aumento de la capacidad de adsorción por lo que decide continuarse con el estudio del sistema Syntal HSA 696

calcinado-OII. Se obtienen las isotermas de adsorción (Figura 8-25) a dos valores de temperatura (Tabla 8-6) y se comprueba que las capacidades de adsorción alcanzan valores cercanos a $1000 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

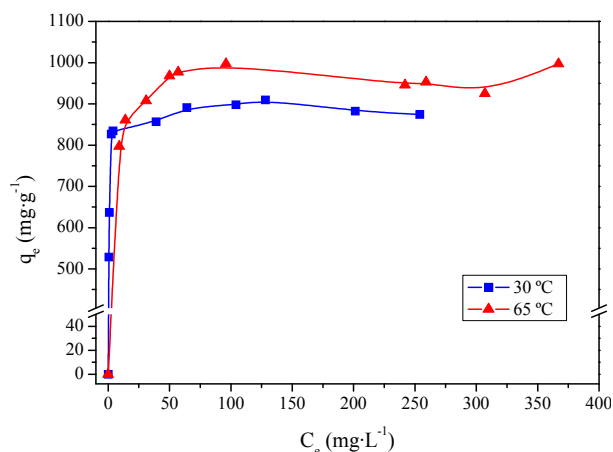


Figura 8-25. Isotermas de adsorción de OII sobre Syntal HSA 696 calcinado a 450°C .

Se ajustan las isotermas experimentales a los modelos de Langmuir, Freundlich, Sips y Redlich-Peterson (Tabla 8-15), siendo el modelo de Sips el que menores valores de las funciones de error presenta (Anexo 4).

Tabla 8-15. Parámetros de los ajustes de las isotermas de adsorción de MB sobre Syntal HSA 696.

T (°C)	Langmuir			Freundlich			Material
	q_{sat} (mg g^{-1})	b (L mg^{-1})	r^2	k_F (L g^{-1})	n_F	r^2	
30	110	1.0	0.9168	10	9	0.9807	Syntal HSA 696
65	88	0.34	0.9959	58	12	0.9766	
30	894	2.9	0.9942	685	18	0.9386	Syntal HSA 696 calcinado
65	979	0.52	0.9915	795	27	0.787	

Tabla 8-15. Parámetros de los ajustes de las isotermas de adsorción de MB sobre Syntal HSA 696. (Continuación).

T (°C)	Sips				Redlich-Peterson				Material
	q_{sat} (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	n	r ²	k_R (L g ⁻¹)	a_R (L mg ⁻¹)	β	r ²	
30	119	1.7	2.3	0.9935	1122	15	0.91	0.9813	Syntal HSA 696
65	87	0.26	0.75	0.9971	24	0.23	1.02	0.9971	
30	889	2.6	0.87	0.995	2306	2.5	1.01	0.9951	Syntal HSA 696 calcinado
65	968	0.31	0.68	0.9927	341	0.32	1.02	0.9937	

Observando el gran incremento de la capacidad de adsorción experimentado por el Syntal HSA 696 tras su calcinación cabe intentar dirimir las causas caracterizando el nuevo material obtenido.

En primer lugar se observa que el tratamiento de calcinación conlleva un importante desarrollo superficial del material, pasando de una superficie específica de 12 m²·g⁻¹ a 137 m²·g⁻¹. Con la calcinación, las hidrotalcitas experimentan un incremento de su superficie específica y del volumen de poros en el intervalo de temperaturas donde se forman sobre todo sólidos amorfos; sin embargo, a temperaturas mayores se cristalizan algunas especies y ambas magnitudes estructurales disminuyen. El incremento de la superficie porosa se relaciona con la formación de canales y chimeneas durante la evolución del CO₂ y el vapor de agua [31].

Es decir, el cambio en la superficie específica puede justificar un aumento de la capacidad de adsorción en el equilibrio. Sin embargo, otra arcilla, el Pansil presenta un área específica de 139 m²·g⁻¹, muy similar al Syntal HSA calcinado, pero una capacidad de adsorción de OII 10 veces menor (aproximadamente 80 mg·g⁻¹ a T=30 °C) [44].

Tabla 8-16. Resultados de la caracterización textural del Syntal HSA 696 calcinado.

Porosimetría de N ₂		Porosimetría de Hg	
S_{BET} (m ² g ⁻¹)	S_{ext} (m ² g ⁻¹)	ϵ (%)	$\rho_{\text{partícula}}$ (cm ³ g ⁻¹)
137	76	82.61	0.4379

Se llevan a cabo análisis de fluorescencia de rayos X y se comprueba que la composición del material no ha cambiado significativamente tras la calcinación (Tabla 8-17). La relación Al/Mg disminuye de 0.8 a 0.7; sin embargo, existen determinados elementos que no son detectados durante el análisis y cuya evolución durante la calcinación pueden afectar a los resultados de la Tabla 8-17, como por ejemplo el carbono presente en los carbonatos.

Tabla 8-17. Resultados de los análisis de Fluorescencia de rayos X del Syntal HSA 696 (%).

	Sin calcinar	Calcinada
Al	25.28	23.43
Ca	0.7	0.62
Mg	30.33	32.65
O	44.24	42.96
P	0.11	0.01
Si	0.32	0.33
<i>Los elementos con una presencia inferior a 0.1% no se incluyen en la tabla</i>		

Los análisis de DRX de la muestra calcinada a 450 °C indican que el sólido ha perdido gran parte de su cristalinidad (picos mucho menos intensos). Además han desaparecido también algunos de los picos característicos de la hidrotalcita, sugiere la Figura 8-26. Sin embargo, la transición a espinela no se ha completado ya que el DRX no corresponde a esta especie, siendo la mayor parte del material amorfa [45-47].

El aumento de la capacidad de adsorción de manera tan exacerbada puede ser debido a la capacidad de las hidrotalcitas de recuperar su estructura tras la calcinación cuando se sumergen en disoluciones que contienen aniones, como es el caso de las disoluciones de OII [31]. De modo, que el material emplearía la molécula aniónica de colorante para reconstruir la estructura doble laminar original. Para comprobar esta hipótesis se recurre al análisis de DRX del material calcinado una vez empleado como adsorbente y del material calcinado y sumergido durante 7 días en una disolución concentrada de carbonato potásico.

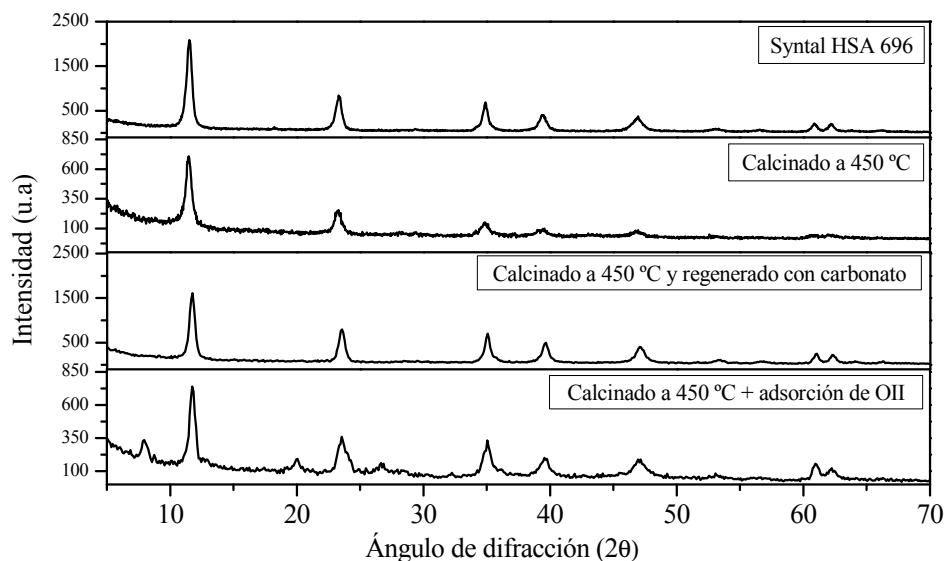


Figura 8-26. Estudio DRX de la calcinación del Syntal HSA 696 a 450°C.

La Figura 8-26 demuestra en primer lugar que la calcinación a 450 °C es un proceso perfectamente reversible, si se regenera el material con carbonato potásico ya que el difractograma del material original y el regenerado tras su calcinación a 450 °C son coincidentes.

En cuanto al difractograma del material adsorbido con OII se observa que el espectro de difracción presenta un grado de cristalinidad menor que el material original pero recupera la forma propia de las hidrotalcitas.

Además, el que la adsorción sobre el material calcinado y sin calcinar presente diferente comportamiento frente a incrementos de la temperatura sugiere que el mecanismo a través del cual transcurre el proceso es distinto para cada caso. Cuando se emplea material sin calcinar, se produce un intercambio entre los aniones carbonato por las moléculas aniónicas de colorante, siendo un proceso exotérmico. Sin embargo, cuando el adsorbente es el material calcinado, éste ha perdido gran parte de los carbonatos y de la estructura, la cual se recupera al sumergir el material en disolución de colorante al incorporar las moléculas de OII como aniones interlaminares.

Se comprueba qué ocurre al calcinar a temperaturas superiores:

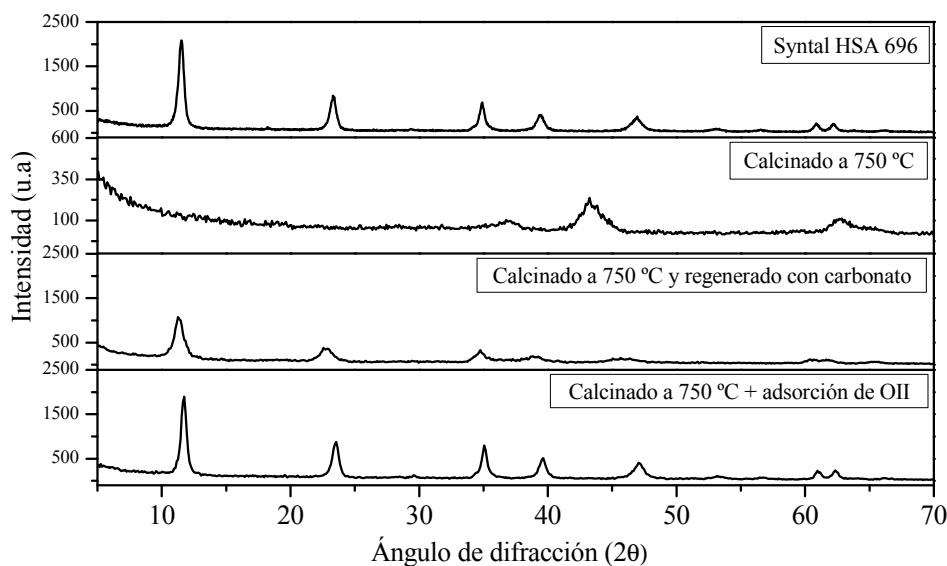


Figura 8-27. Estudio DRX de la calcinación del Syntal HSA 696 a 750°C.

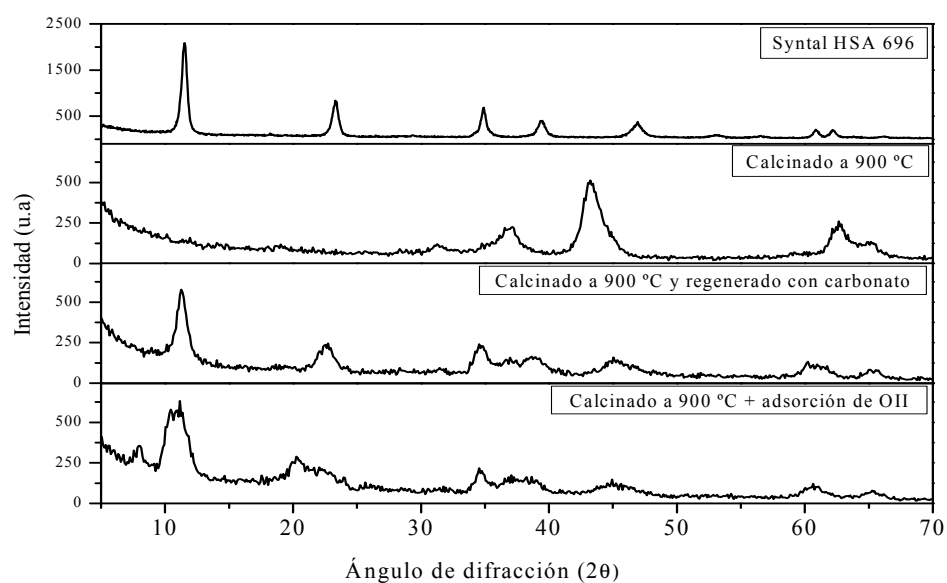


Figura 8-28. Estudio DRX de la calcinación del Syntal HSA 696 a 900°C.

La Figura 8-27 y Figura 8-28 muestran como a 700 y 900 °C se forma una estructura típica de espinela, caracterizándose su DRX por un pico ancho centrado en un ángulo $2\theta = 43^\circ$. A 750 °C es posible regenerar la estructura tanto con carbonato como con OII; sin embargo, a 900 °C la pérdida de cristalinidad es evidente a pesar de los tratamientos de regeneración.

VII. *Termodinámica de los procesos de adsorción sobre los materiales inorgánicos seleccionados.*

Para calcular los parámetros termodinámicos que caractericen a los sistemas estudiados, se eligió la ecuación de Sips, ya que en general presenta los mejores ajustes.

En la ecuación de Langmuir, Q corresponde al calor isostérico, que no varía con la carga superficial (fracción de la superficie del sólido cargada con adsorbato). Sin embargo en la ecuación de Sips, el parámetro Q es la medida del calor de adsorción y se puede calcular a partir de la dependencia de la constante de afinidad b con la temperatura [48]:

Ecuación 8-4

$$b = b_{\infty} \cdot \exp \left(\frac{Q}{R \cdot T} \right)$$

El parámetro Q así definido es el calor isostérico para cargas superficiales de 0.5 [49]. Representando gráficamente $\ln(b)$ frente $1/T$, la pendiente corresponde a Q/R .

En la Tabla 8-18 se presentan los resultados del calor isostérico de adsorción de los sistemas en los que ha sido posible calcularlos (es necesario disponer de isothermas de adsorción). Como era de esperar, viendo Figura 8-15 y la Figura 8-20, el Q del sistema tierra de Fuller-MB es mucho mayor que la que presenta el sistema bentonita-MB, donde la influencia de la temperatura sobre la capacidad de adsorción resulta insignificante.

Tabla 8-18. Calor isostérico de adsorción de los sistemas estudiados.

Colorante	Adsorbente	Q (kJ mol ⁻¹)
MB	Bentonita	59.8
	Tierra de Fuller	100.6
OII	Syntal HSA 696	45.9
	Syntal HSA 696 calcinado	52.2

4. Conclusiones.

Las capacidades de adsorción de estos materiales a pH=7 y T=30 °C se presentan en la Figura 8-29, revelando que las arcillas aniónicas adsorben preferentemente el colorante aniónico y las catiónicas, el catiónico, sugiriendo un mecanismo de

intercambio iónico. La bentonita presenta la mayor q_e para el MB y el Syntal HSA 696 para el OII. La relación entre la superficie específica y la capacidad de adsorción no es tan directa como en el caso de los materiales carbonosos.

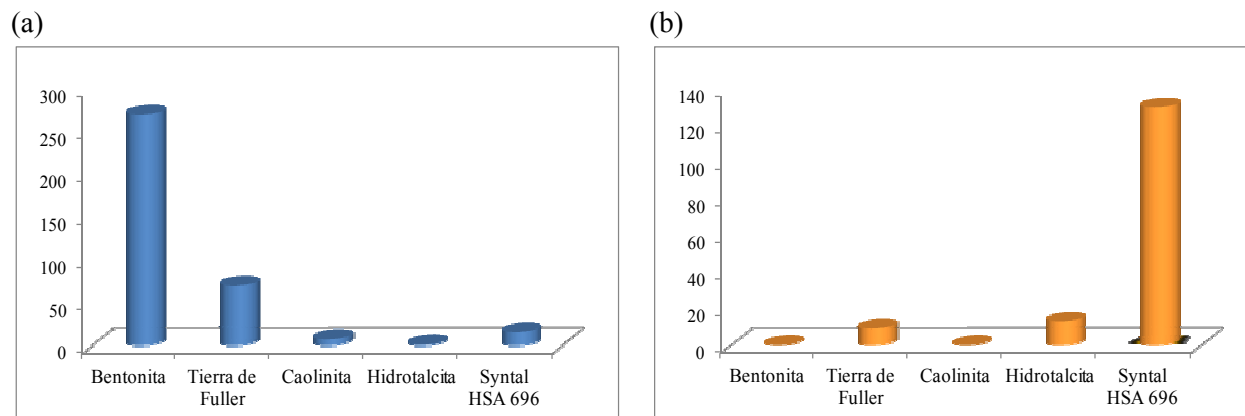


Figura 8-29. Capacidades de adsorción de (a) MB y (b) OII.

En general, los tratamientos de activación ensayados no suponen una mejora de las propiedades adsorbentes de los sólidos. Sin embargo, la calcinación del Syntal HSA 696 a 450 °C durante 4.5 h supone para de $S_{\text{BET}} = 12 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a $S_{\text{BET}} = 137 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ con el correspondiente aumento de la capacidad de adsorción, que aumenta desde $130 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ hasta aproximadamente $1000 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, revelándose como uno de los mejores adsorbentes de entre todos los sólidos ensayados hasta ahora, con una capacidad mayor que la del carbón activado ($700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) y sólo inferior al quitosan ($1600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

Los sistemas elegidos como más prometedores son los cuatro descritos a continuación y son los cuales sobre los que se estudia el efecto de la temperatura en la capacidad de adsorción:

- Bentonita-MB: el efecto de la temperatura en el intervalo 30-65 °C es poco significativo.
- Tierra de Fuller-MB: sistema endotérmico.
- Syntal HSA 696-OII: sistema exotérmico.
- Syntal HSA 696 calcinado-OII: sistema endotérmico.

5. Bibliografía.

1. <http://www.sea-arcillas.es/>. [acceso 2011 13/Septiembre].
2. Ocaña Zarceño, M.A., *Síntesis de hidrotalcitas y materiales derivados: aplicaciones en catálisis básica.*, en *Departamento de Ingeniería Química*. 2005, Universidad Complutense de Madrid: Madrid.
3. Benguella, B. and A. Yacouta-Nour, *Adsorption of Bezanyl Red and Nylomine Green from aqueous solutions by natural and acid-activated bentonite*. Desalination, 2009. **235**(1-3): p. 276-292.
4. Hong, S., y col., *Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **167**(1-3): p. 630-633.
5. Li, Q., y col., *Adsorption of acid dyes onto bentonite modified with polycations: Kinetics study and process design to minimize the contact time*. Applied Clay Science, 2011. **53**(4): p. 760-765.
6. Lian, L., L. Guo, and C. Guo, *Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **161**(1): p. 126-131.
7. Karao lu, M.H., M. Do an, and M. Alkan, *Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite*. Desalination, 2010. **256**(1-3): p. 154-165.
8. Unuabonah, E.I., K.O. Adebawale, and F.A. Dawodu, *Equilibrium, kinetic and sorber design studies on the adsorption of Aniline blue dye by sodium tetraborate-modified Kaolinite clay adsorbent*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **157**(2-3): p. 397-409.
9. Ghosh, D. and K.G. Bhattacharyya, *Adsorption of methylene blue on kaolinite*. Applied Clay Science, 2002. **20**(6): p. 295-300.
10. Atun, G., y col., *Adsorption equilibria between dye and surfactant in single and binary systems onto geological materials*. Applied Clay Science, 2009. **45**(4): p. 254-261.
11. McKay, G., M.S. Otterburn, and J.A. Aga, *Fuller's earth and fired clay as adsorbents for dyestuffs*. Water, Air, & Soil Pollution, 1985. **24**(3): p. 307-322.
12. Lazaridis, N.K., T.D. Karapantsios, and D. Georgantas, *Kinetic analysis for the removal of a reactive dye from aqueous solution onto hydrotalcite by adsorption*. Water Research, 2003. **37**(12): p. 3023-3033.
13. Orthman, J., H.Y. Zhu, and G.Q. Lu, *Use of anion clay hydrotalcite to remove coloured organics from aqueous solutions*. Separation and Purification Technology, 2003. **31**(1): p. 53-59.

14. Bouraada, M., y col., *Sorption study of an acid dye from an aqueous solution on modified Mg–Al layered double hydroxides*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **163**(1): p. 463-467.
15. Babaki, H., A. Salem, and A. Jafarizad, *Kinetic model for the isothermal activation of bentonite by sulfuric acid*. Materials Chemistry and Physics, 2008. **108**(2-3): p. 263-268.
16. Hisarli, G., *The effects of acid and alkali modification on the adsorption performance of fuller's earth for basic dye*. Journal of Colloid and Interface Science, 2005. **281**(1): p. 18-26.
17. Schouten, N., y col., *Selection and evaluation of adsorbents for the removal of anionic surfactants from laundry rinsing water*. Water Research, 2007. **41**(18): p. 4233-4241.
18. Díaz Moreno, F.I., *Estudio de mejoras de los procesos de separación y purificación en la producción de cauchos sintéticos*, en *Departamento de Ingeniería Química*. 2010, Universidad Complutense de Madrid: Madrid.
19. Xu, H. and J.S.J. Van Deventer, *Microstructural characterisation of geopolymers synthesised from kaolinite/stilbite mixtures using XRD, MAS-NMR, SEM/EDX, TEM/EDX, and HREM*. Cement and Concrete Research, 2002. **32**(11): p. 1705-1716.
20. Marek, Ž., *SEM evidence of structural re-arrangement from gelling to aggregation in Birdwood kaolinite*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006. **287**(1-3): p. 191-196.
21. Zeng, H.-y., y col., *Activation of Mg–Al hydrotalcite catalysts for transesterification of rape oil*. Fuel, 2008. **87**(13-14): p. 3071-3076.
22. González, J., y col., *Textural and structural transformations of kaolinites in aqueous solutions at 200°C*. Applied Clay Science, 2000. **17**(5-6): p. 245-263.
23. Brindley, G.W. and G. Brown, *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. 1980, London: Mineralogical Society.
24. Velde, B., *Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses, and environmental significance*. 1992, London Chapman & Hall.
25. Bergaya, F., B.K.G. Theng, and G. Lagaly, *Handbook of Clay Science*. 2006: Elsevier.
26. Moore, D.M. and R.C. Reynolds, *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. 1997, Oxford: Oxford University Press.
27. Laird, D.A., *Influence of layer charge on swelling of smectites*. Applied Clay Science, 2006. **34**(1-4): p. 74-87.

28. Rico, E., y col., *Preparación de Saponitas Sintéticas Mediante Tratamiento Hidrotérmico Usando Radiación Microondas*. Revista de la sociedad española de mineralogía, 2008. **9**: p. 203-204.
29. Suárez, M., y col., *Estudio por microscopía electrónica de transmisión de saponita activada*. Geogaceta, 1999. **26**: p. 103-106.
30. Yenyol, M., *Characterization of a Mg-rich and low-charge saponite from the Neogene lacustrine basin of Eskiehir, Turkey*. Vol. 42. 2007, London: Mineralogical Society. 8.
31. Rives, V., *Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products*. Materials Chemistry and Physics, 2002. **75**(1-3): p. 19-25.
32. Madejová, J., *FTIR techniques in clay mineral studies*. Vibrational Spectroscopy, 2003. **31**(1): p. 1-10.
33. Suárez, M. and E. García-Romero, *FTIR spectroscopic study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet*. Applied Clay Science, 2006. **31**(1-2): p. 154-163.
34. Tabak, A., y col., *Characterization and pillaring of a Turkish bentonite (Resadiye)*. Journal of Colloid and Interface Science, 2007. **313**(1): p. 5-11.
35. Saikia, N.J., y col., *Characterization, beneficiation and utilization of a kaolinite clay from Assam, India*. Applied Clay Science, 2003. **24**(1-2): p. 93-103.
36. Qtaitat, M.A. and I.N. Al-Trawneh, *Characterization of kaolinite of the Baten El-Ghoul region/south Jordan by infrared spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2005. **61**(7): p. 1519-1523.
37. Temuujin, J., y col., *Characterisation of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia)*. Ceramics International, 2004. **30**(2): p. 251-255.
38. Anirudhan, T.S. and P.S. Suchithra, *Synthesis and characterization of tannin-immobilized hydrotalcite as a potential adsorbent of heavy metal ions in effluent treatments*. Applied Clay Science, 2008. **42**(1-2): p. 214-223.
39. Ptáček, P., y col., *The non-isothermal kinetic analysis of the thermal decomposition of kaolinite by thermogravimetric analysis*. Powder Technology, 2010. **204**(2-3): p. 222-227.
40. Kojima, Y., M. Kanai, and N. Nishimiya, *Synthesis of novel amorphous calcium carbonate by sono atomization for reactive mixing*. Ultrasonics Sonochemistry, 2012. **19**(2): p. 325-329.
41. Ovejero, G., y col. *Catalizadores de Ni/Fe soportados en materiales LDH para la aoxidación húmeda de un colorante básico*. in Congreso sobre Tecnologías del Agua (WATER 09). 2009. Madrid.

42. González López, J.M., *Las arcillas como minerales industriales: caolines, bentonitas y arcillas especiales*. 2000.
43. Bagane, M. and S. Guiza, *Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption*. Annales de Chimie Science des Matériaux, 2000. **25**(8): p. 615-625.
44. Rodriguez, A., y col., *Removal of Dyes from Wastewaters by Adsorption on Sepiolite and Pansil*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010. **49**(7): p. 3207-3216.
45. Moroz, T., y col., *Formation of spinel from hydrotalcite-like minerals and destruction of chromite implanted by inorganic salts*. Applied Clay Science, 2001. **18**(1-2): p. 29-36.
46. Aschenbrenner, O., y col., *Adsorption of carbon dioxide on hydrotalcite-like compounds of different compositions*. Chemical Engineering Research and Design, 2011. **89**(9): p. 1711-1721.
47. Crivello, M., y col., *Characterization of AlCu and AlCuMg mixed oxides and their catalytic activity in dehydrogenation of 2-octanol*. Catalysis Today, 2005. **107-108**(0): p. 215-222.
48. Do, D.D. and H.D. Do, *A new adsorption isotherm for heterogeneous adsorbent based on the isosteric heat as a function of loading*. Chemical Engineering Science, 1997. **52**(2): p. 297-310.
49. Do, D.D., ed. *Adsorption analysis: Equilibria and kinetics*. ed. I.C. Press. 1998: Londres.

..

9. Xerogeles de carbón.

Palabras clave: carbón, xerogel, aerogel, adsorbente mesoporoso.

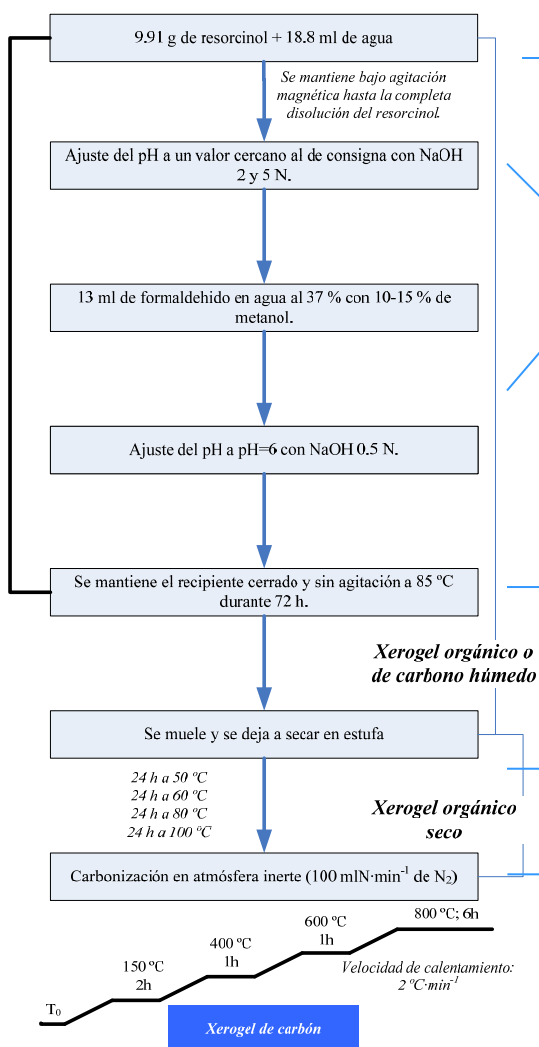
INTRODUCCIÓN

La propiedad fundamental que determina la capacidad de adsorción de MB y OII sobre materiales carbonosos es la superficie específica del sólido. Sin embargo, la velocidad de adsorción depende de la distribución de tamaño de poro.

Los xerogeles de carbón son materiales carbonosos con una distribución de tamaño de poro controlable a través de las condiciones de síntesis

AEROGEL Y XEROGEL DE CARBÓN

SÍNTESIS DEL ADSORBENTE



RESULTADOS EXPERIMENTALES

No se puede emplear catecol en lugar de resorcinol para sintetizar adsorbentes de colorantes. Además es necesario controlar la tasa de dilución.

Se pueden emplear diversas bases como catalizadores. Sin embargo, es el pH de la disolución la variable que determina la capacidad de adsorción y la superficie específica del material.

El tiempo de gelificación depende del pH de síntesis.

El secado es un factor crítico sobre la estructura porosa final.

Se analizan los materiales en cada etapa de la carbonización para comprobar cómo se desarrolla la estructura porosa del material.

Se llevan a cabo diversos tratamientos de funcionalización, tanto en fase líquida como gaseosa, comprobándose cómo aquellos que desarrollan la superficie específica del xerogel, potencian la capacidad de adsorción.

CONCLUSIONES.

Se han ensayado diversas condiciones de síntesis de los xerogeles de carbón optimizándolas desde el punto de vista de la capacidad de adsorción de MB, siendo el pH₀ y los tratamientos de activación aquellas que más impacto tienen sobre su comportamiento como adsorbente.

El contenido del presente capítulo ha sido presentado en **8th European Congress of Chemical Engineering** (Berlín, 2011) bajo el título *Optimization of the functionalization of carbon xerogels for the adsorption of dyes* (Comunicación oral) y en **XXXV Reunión Ibérica de Adsorción** (Lisboa, 2010) *Synthesis of carbon xerogels as adsorbents from pollutants presents in wastewater* (Póster).

1. Introducción.

Dada la versatilidad del átomo de carbono, capaz de presentar diferentes hibridaciones y por tanto diferentes configuraciones, la variedad de materiales con base de este elemento es muy amplia. Evidentemente, los materiales de síntesis son más caros que los materiales carbonosos basados en precursores naturales pero es más fácil lograr que presenten las propiedades de diseño deseadas.

Existen dos tipos principales de materiales carbonosos mesoporosos: xerogeles de carbón y carbones mesoporosos ordenados ("*templated carbons*") [1]. Tanto los carbones mesoporosos ordenados como los geles de carbón presentan químicas superficiales similares a la del carbón activado y son modificables con tratamientos de funcionalización [2].

Los carbones mesoporosos ordenados [3] se sintetizan empleando plantillas de sílice mesoporosas y ordenadas, por ejemplo MCM-48, SBA-1 y SBA-15. El procedimiento de síntesis supone infiltrar los poros de la plantilla con el precursor carbonoso adecuado, por ejemplo sacarosa, la carbonización de éste y la eliminación de la plantilla. Es necesario que esta plantilla disponga de estructura porosa tridimensional, si no se formarían carbones microporosos desordenados. No obstante, para conseguir la máxima distribución de estos materiales se buscan rutas de síntesis donde todo transcurra en un único paso, es decir, donde la plantilla y el carbón se sinteticen en la misma etapa [4].

Las posibles aplicaciones de los carbones mesoporosos ordenados son numerosas y entre ellas se encuentran su uso en catálisis [5-6], procesos de separación, adsorción [7] y almacenamiento/conversión de energía [8-9].

En 1989, Pekala y col [10-11] demostraron que determinadas reacciones que transcurren a través de transiciones sol-gel sirven para formar geles orgánicos nanoporosos. La polimerización de resorcinol (1,3-dihidroxibenceno) y formaldehído conduce a la formación de geles orgánicos de alta porosidad (> 80 %), alta superficie específica ($400 - 900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) y baja densidad ($0.03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) [12].

El mecanismo a través del cual transcurre este proceso es una reacción de policondensación, que incluye dos etapas [13], detalladas en el capítulo *Introducción* de esta memoria. En primer lugar se produce la adición del formaldehído al resorcinol en las posiciones 2,4 y/o 6 del anillo, conduciendo a la formación de derivados hidroximetilados, que condensan para formar una red tridimensional con la eliminación del agua. La velocidad de ambas etapas depende de las condiciones de síntesis, tales como la tasa de dilución (D), el pH de la disolución, la relación molar resorcinol /

formaldehído (R/F) y la temperatura de síntesis. Como ambas etapas tienen lugar simultáneamente, la textura final del gel húmedo depende de la relación de velocidades de las reacciones de adición y condensación. Cuando la reacción de adición es rápida, se forman muchos derivados hidroximetilados antes de que la gelación se produzca realmente, lo que conlleva la formación de clústeres primarios pequeños, estructuras sólidas pequeñas y poros pequeños. Cuando la etapa de condensación es más rápida, cada derivado hidroximetilado reacciona rápidamente con otro para formar clústeres primarios grandes, grandes estructuras poliméricas y poros grandes.

Las aplicaciones fundamentales de los xerogeles de carbón hasta ahora han sido como catalizadores en celdas de combustible [14-17], en procesos de oxidación avanzada [18-19] y en procesos de química fina [20-21]. Sin embargo, en el año 2011 han empezado a aparecer artículos científicos que utilizan los xerogeles de carbón como adsorbentes de colorantes. B.S. Girgis y col [22] emplean xerogeles de carbón para estudiar la adsorción de MB y *Rhodamine B*. J.L. Figueiredo y col [2] comparan la adsorción de *Reactive Red 241* y *Acid Blue 113* sobre xerogeles de carbón y carbones mesoporosos ordenados. Asimismo se han empleado como adsorbente de ciprofloxacino, un antibiótico sintético [23]. Por lo tanto, es de esperar que en los próximos años se continúen los estudios de las posibles aplicaciones de los xerogeles de carbón como adsorbentes.

2. Materiales y procedimientos.

I. *Materiales.*

i. *Adsorbentes y reactivos.*

Los aerogeles comerciales se obtuvieron a través de la empresa americana *Marketech International*, con sede en el estado de Washington (Estados Unidos).

Los reactivos básicos empleados durante la síntesis de los xerogeles de carbón fueron resorcinol y formaldehído.

ii. *Colorantes.*

Se emplearon como adsorbatos MB (*Basic Blue 9*) y OII (*Acid Orange 7*).

II. Procedimiento experimental.

i. Adsorbentes.

a. Síntesis de los xerogeles

La síntesis de los xerogeles de carbón se llevó a cabo siguiendo el método descrito por Natalie Job y col [24], que está basado en el procedimiento original descrito en 1989 por R.W. Pekala [10-11].

El procedimiento se basa en la gelificación de una solución de resorcinol y formaldehído en agua. La Figura 9-1 describe el procedimiento de síntesis del xerogel denominado como estándar que es el que se emplea como referencia en los experimentos de adsorción de MB y OII.

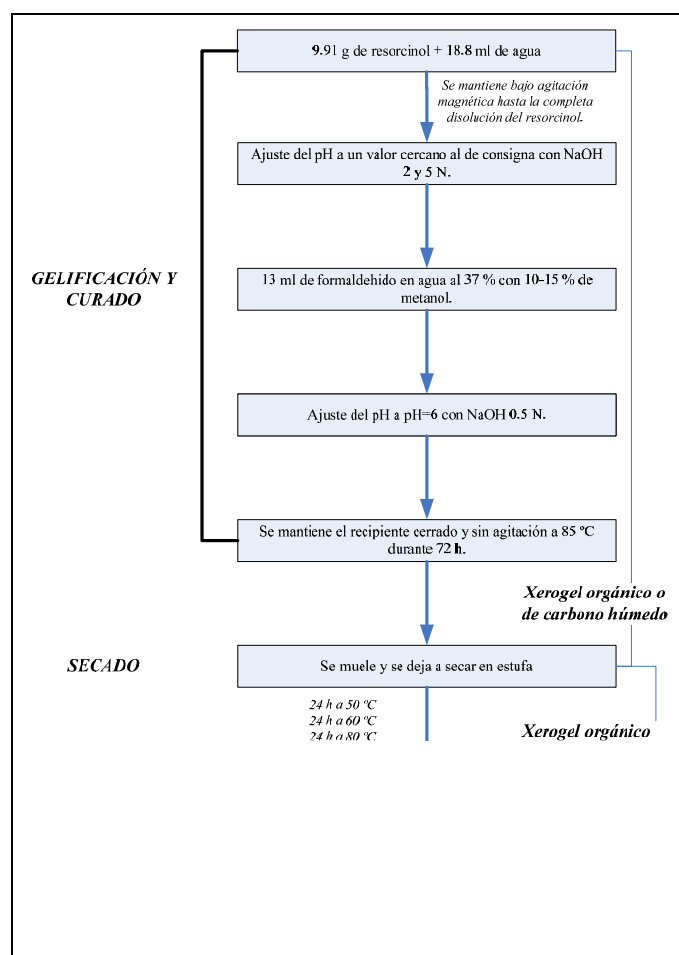


Figura 9-1. Esquema de síntesis del xerogel de carbón estándar.

La gelificación y el curado se realizaron en recipientes de Pírex de 250 ml, que se introdujeron en un baño de metacrilato lleno de aceite de silicona y dotado de un termostato de inmersión que permite calentar a temperatura controlada. El secado se

realizó empleando una estufa de temperatura controlada. Finalmente la pirólisis se llevó a cabo en una instalación dotada de un reactor tubular de cuarzo, que se introduce verticalmente en un horno con control de temperatura.

b. Síntesis de los adsorbentes.

Siendo un procedimiento de síntesis con tantas variables, como muestra la Figura 9-1, las posibles modificaciones son numerosas. Las principales variables de síntesis son el pH, la base empleada como catalizador y los tratamientos posteriores a la gelificación y el curado. En la Tabla 9-1 se muestran las condiciones de síntesis más comúnmente encontradas en bibliografía.

La funcionalización en fase líquida con ácidos se llevó a cabo en un soxhlet, empleando 2 g de muestra por cada 150 ml de reactivo. En cuanto, al tratamiento con bases se empleó el procedimiento de impregnación húmeda a 85 °C descrito en bibliografía [25], según el cual una masa de material se pone en contacto con una disolución de KOH, hasta la completa evaporación de ésta. A continuación se procedió a la pirólisis de la muestra con un flujo de N₂ de 500 mL·min⁻¹. Para ello, se calentó el material con una velocidad de 5 °C·min⁻¹ hasta 750 °C y se mantuvo durante 2 h. Se dejó enfriar lentamente en atmósfera inerte. Se lavó con agua y se aclaró con HCl 5 M hasta que el sobrenadante fue neutro. Finalmente se secó la muestra a 100 °C.

La funcionalización en fase gas se realizó a en la misma instalación en la que se procedió a la carbonización, empleando el siguiente programa de temperaturas y tiempos:

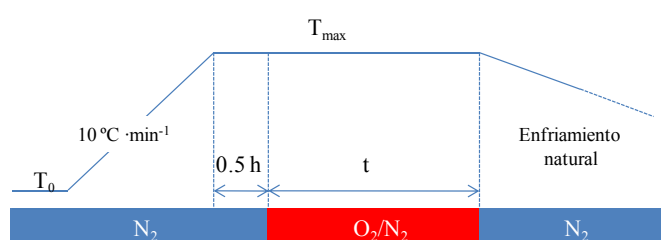


Figura 9-2. Programa de temperatura-tiempo para la funcionalización en fase gas.

Tabla 9-1. Condiciones de síntesis más habituales en bibliografía.

Referencia	Catalizador	pH de síntesis	Modificaciones en la etapa de gelificación	Tratamientos post-curado.
[24]	NaOH	5.45-7.35		Pirólisis 400-800 °C
[26]	NaOH	4.5-7.5		Pirólisis 800 °C
[27]	NaOH	6.65-7.0		
[28]	Na ₂ CO ₃	6.4	Emplea surfactantes durante la síntesis	
[29]	Na ₂ CO ₃	-		Pirólisis a 800 °C; activación con HCl
[30]	Na ₂ CO ₃	5.85-7.10	Varía la tasa de dilución.	
[31]	Na ₂ CO ₃	5.5-6.0		Pirólisis a 1050 °C
[32]	NaOH	-		Funcionalización a 800 °C con HNO ₃ en autoclave
[33]	NaOH	5.5-6.0		Dos tratamientos de funcionalización: - Plasma de O ₂ - HNO ₃ 7M en soxhlet
[34]	-	-	Además de xerogeles de carbón preparan hidrogeles de R-melanina y R- urea.	
[35]	Na ₂ CO ₃	-		Pirólisis a 800 °C
[36]	NaOH	5.5-5.75		Funcionalización con HNO ₃ 5 M durante 48 h.
[37]	Na ₂ CO ₃	-		Preparan <i>composites</i> mixtos con SiO.
[38]	K ₂ CO ₃	-	Preparan partículas esféricas por polimerización inversa en hexano.	
[39]	Na ₂ CO ₃	-		Configuración: monolitos.
[40]	Na ₂ CO ₃	6.4-6.9		
[25]	Na ₂ CO ₃	5.5-6.6		Funcionalización con KOH
[41]	Na ₂ CO ₃	-		Secado en microondas.

Las variables de síntesis objeto de estudio en este capítulo se indican en la Figura 9-3; los valores de éstas se detallarán acompañando a los resultados a los que conducen, tanto en lo relativo a las propiedades texturales como de adsorción.

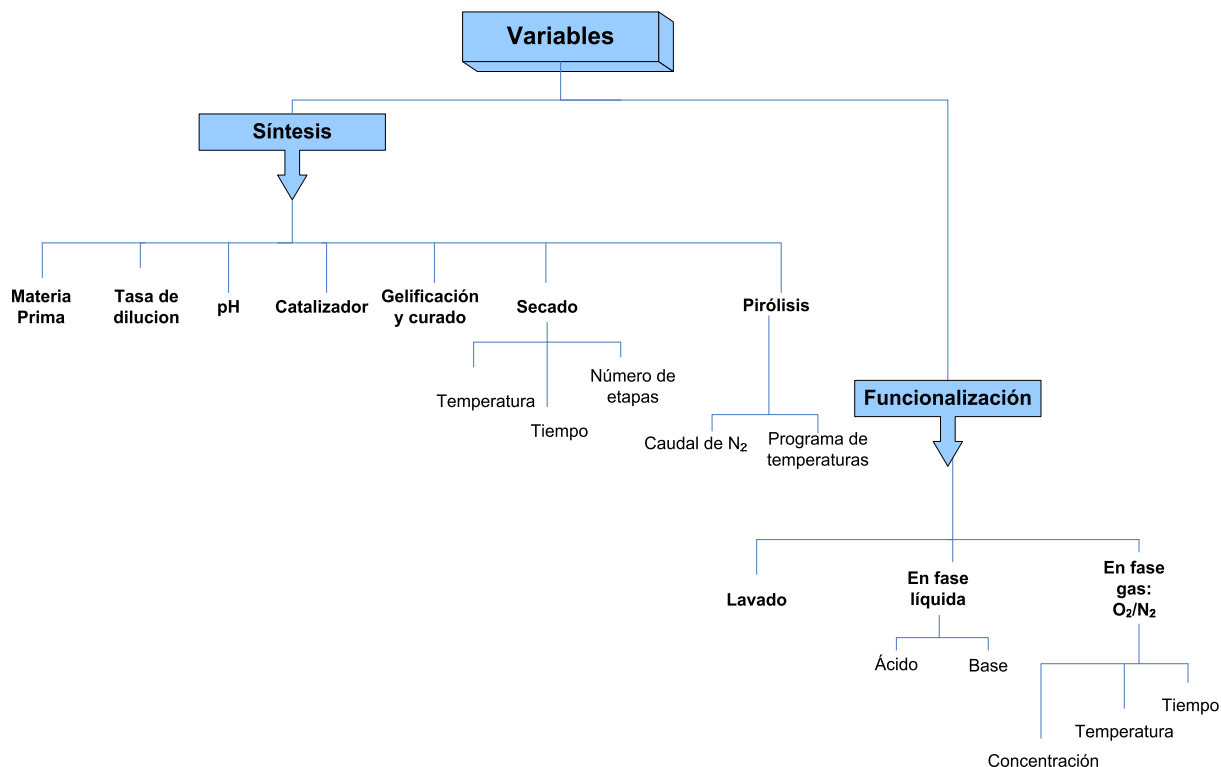


Figura 9-3. Variables de modificación de los xerogeles.

c. Caracterización de los adsorbentes.

La característica más relevante de los xerogeles de carbón sintetizados fue la estructura porosa. Para poder caracterizar ésta, se recurrió a las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K en un analizador Micromeritics ASAP 2010 y a la porosimetría de intrusión de mercurio.

Sin embargo, otros análisis empleados fueron espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier, análisis termogravimétricos y microscopía electrónica de barrido.

ii. Adsorción de colorantes.

Los experimentos de equilibrio se llevaron a cabo en un volumen de 25 ml según el procedimiento descrito en capítulo *Materiales y Procedimientos* de esta memoria. Sin embargo, para los experimentos para determinar la cinética de adsorción se empleó un baño de agitación de vaivén con temperatura controlada de la marca New Brunswick.

Para valorar la influencia de las variaciones de las condiciones de síntesis sobre la capacidad de adsorción se diseñó un experimento estándar a $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$ y variando el pH entre 3 y 9.

La **nomenclatura** empleada en esta memoria es “XONO” para xerogel de carbono u orgánico (aquel que aún no ha sido carbonizado) y “XON” para xerogel carbonizado. Si este material sufre un tratamiento de funcionalización posterior, éste será indicado de manera abreviada en el nombre. Por ejemplo: XON-HCl-3M-3h → xerogel de carbón funcionalizado con HCl 3M durante 3 horas.

3. Resultados experimentales y discusión: 1. Aerogeles de carbón.

1. Caracterización del adsorbente.

El aerogel de carbón adquirido es un sólido negro, brillante, duro y difícil de moler.



Figura 9-4. Fotografía del aerogel de carbón.

Las imágenes de SEM muestran que a pesar de tratarse de una fracción tamizada de partículas, la distribución de tamaños es heterogénea debido a que la forma de las mismas no es esférica sino irregular con bordes afilados (Figura 9-5). Asimismo las partículas no presentan porosidad visible pero sí líneas de fractura.

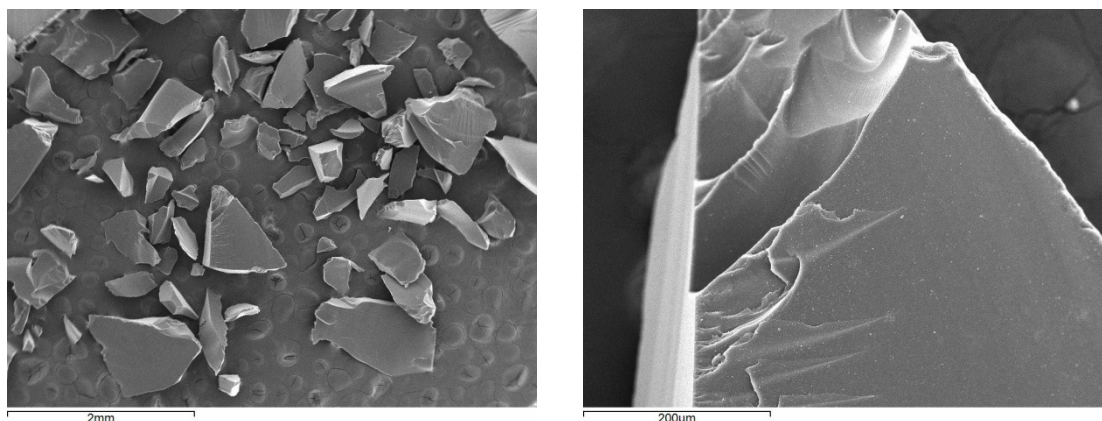


Figura 9-5. Imágenes SEM del aerogel de carbón

El análisis termogravimétrico del aerogel de carbón muestra el comportamiento térmico típico de los materiales carbonosos de alta pureza. El contenido en humedad es bajo y la descomposición del material comienza a partir de los 600 °C (Figura 9-6).

La Figura 9-7 muestra el espectro FTIR del aerogel de carbón, que es el más complejo de los espectros FTIR de materiales carbonosos encontrados en esta memoria. El estudio de los picos más característicos se presenta en la Tabla 9-2:

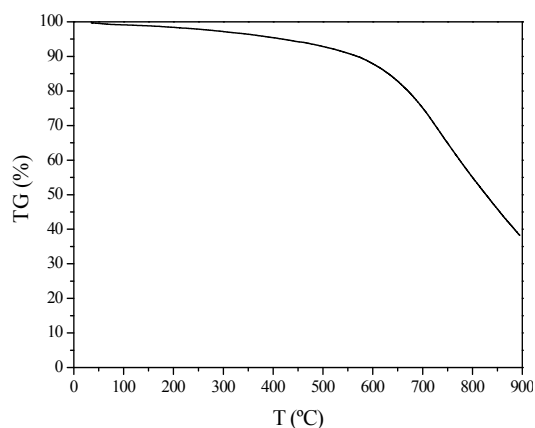


Figura 9-6. Análisis termogravimétrico del aerogel de carbón.

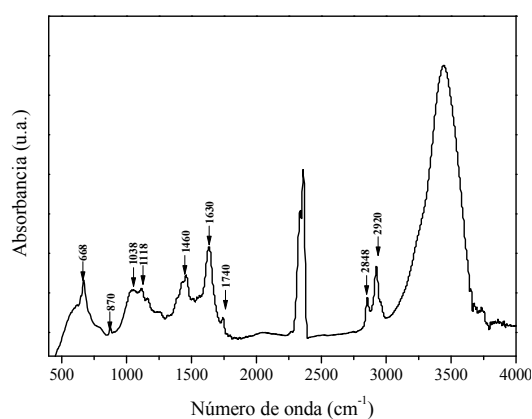


Figura 9-7. Análisis FTIR del aerogel de carbón.

Tabla 9-2. Picos característicos del FTIR del aerogel de carbón.

Número de onda (cm ⁻¹)	Descripción del pico	Referencia
668	Doblamiento fuera de plano del enlace C-OH	[42]
870	Relacionado con un átomo de hidrógeno libre en los anillos aromáticos	[43]
1038	Alargamiento del enlace C-O en alcoholes	[43]

Tabla 9-2. Picos característicos del FTIR del aerogel de carbón. (Continuación).

Número de onda (cm^{-1})	Descripción del pico	Referencia
1118	Distorsiones del enlace C–O en grupos carboxilato, al enlace C–O en éteres o bien al plegamiento del enlace O–H en grupos –COOH.	[44-46]
1375	Deformación del enlace C-H	[46]
1453	Alargamiento C-O en los grupos carboxílicos	[43]
1630	Deformaciones asimétricas del enlace C=O	[43]
1740	Deformaciones simétricas del enlace C=O	[43]
2848	Deformaciones del enlace C-H en grupos alifáticos	[43]
2921		

Del análisis de FRX se puede deducir que el catalizador empleado en su preparación es una sal sódica ($\text{Na} = 0.29\%$). Asimismo aparece aluminio, de origen desconocido.

La porosimetría de intrusión de mercurio permite medir la porosidad del aerogel de carbón, cuyo valor es de 37.5% lo que determina una densidad de partícula igual a $1.15 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

La **Figura 9-8** representa la isoterma de adsorción de nitrógeno y muestra que el aerogel de carbón es un material de gran desarrollo superficial, que presenta microporos pero esencialmente mesoporos y nada de macroporos.

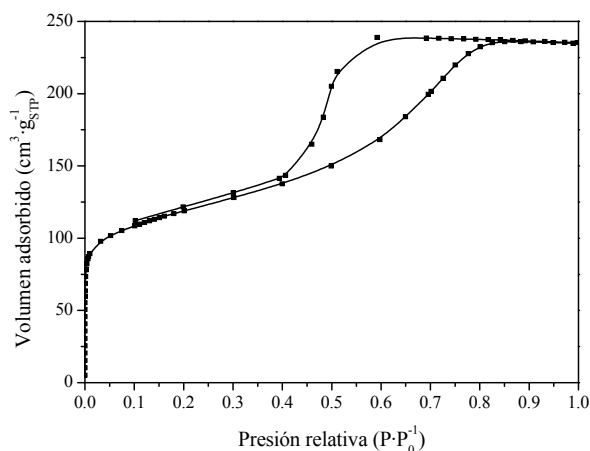


Figura 9-8. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 a 77 K del aerogel de carbón.

S_{BET}	423	$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
C	4666	
r^2	0.99997	
$V_{\text{microporos}}$	0.0815	$\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$
S_{ext}	234	$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
r^2	0.9996	

Aplicando el método BJH a la rama de desorción de la isoterma se determinó la distribución de tamaño de poro (Figura 9-9), que resulta muy estrecha, lo que corresponde a un material mesoporoso con porosidad monomodal centrada en 4 nm:

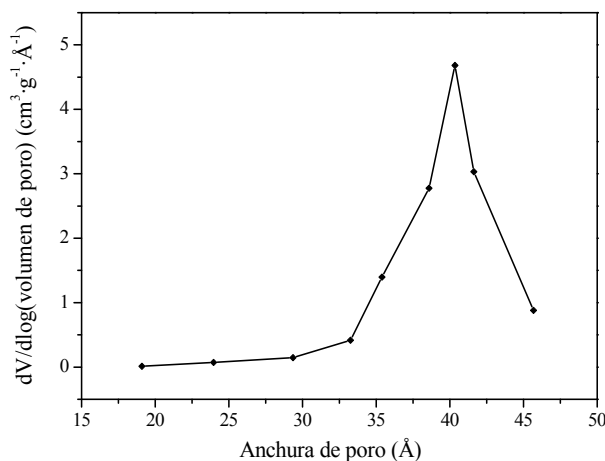


Figura 9-9. Distribución de tamaño de poro del aerogel de carbón.

II. Adsorción de colorantes sobre aerogeles de carbón.

i. Experimentos previos

En primer lugar se determinó la velocidad mínima de agitación que permitía mantener en suspensión todo el aerogel, empleando 0.03 g de aerogel molido y tamizado en 25 ml de agua. Se observó que las suspensiones de tamaños de partícula menores de 0.8 mm se mantienen a velocidades de agitación mayores o iguales a 500 r.p.m. Los experimentos posteriores siempre se realizaron con partículas menores de 0.355 mm y velocidades de agitación de 600 r.p.m.

Al final de un experimento de adsorción se recogió la muestra de adsorbente y se secó. Se tamizó de nuevo, comprobando que la agitación no provoca variaciones apreciables en los tamaños de partícula.

ii. Experimentos de adsorción sobre aerogel de carbón.

a. Cinética

La Figura 9-10 muestra como el MB es adsorbido casi totalmente a tiempos cortos para luego alcanzar un valor prácticamente constante: a tiempos menores de 50 min se ha alcanzado más del 90 % de la capacidad total de equilibrio. No obstante, todos los experimentos que estudian el equilibrio de adsorción se mantuvieron tiempos superiores a una semana, con el fin de minimizar errores experimentales.

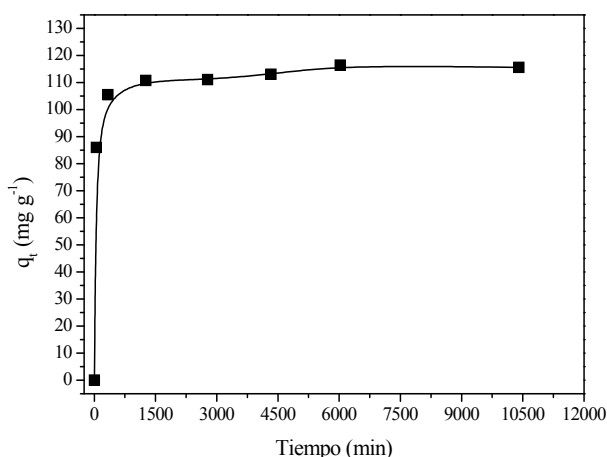


Figura 9-10. Datos cinéticos de la adsorción de MB sobre aerogel de carbón ($T=30^{\circ}\text{C}$; $C_0=200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $W=0.03\text{ g}$; $\text{pH}=7$).

b. Equilibrio

En primer lugar se estudió la influencia del pH del medio sobre la capacidad de equilibrio de adsorción de los aerogeles. Los resultados de la Figura 9-11 muestran que la adsorción de MB se ve favorecida a pH básicos. El carácter anfótero de la superficie carbonosa provoca que cuanto mayor sea el pH, mayor es la carga positiva de la misma, favoreciendo la atracción de moléculas con carga positiva. A diferencia de lo observado cuando el adsorbato es MB, la adsorción de OII se ve favorecida a pH ácidos, consecuencia de que una mayor carga positiva de la superficie atraerá con más facilidad las moléculas de colorante con carga negativa, como es el caso del OII.

Una vez seleccionado el pH al cual se maximiza la capacidad de adsorción de cada colorante, se estudia el equilibrio a través de las isothermas de adsorción, las cuales se muestran en la Figura 9-12. Las isothermas son de tipo L, características de sólidos microporosos. Indican además que se produce la saturación del material en el intervalo de concentraciones estudiado.

Para el MB se obtuvieron datos de equilibrio a dos temperaturas (30 y 65 °C) a fin de evaluar el efecto de esta variable sobre la capacidad de adsorción. El proceso es exotérmico, ya que el aumento de temperatura conduce a una disminución de la q_e , un aumento de 35 °C, reduce la q_e aproximadamente un 8 %. La isoterma de adsorción de OII sobre aerogel de carbón a 30 °C indica que la afinidad del sólido por el adsorbato es alta, pero a diferencia de las isothermas de MB, la monocapa no se ha saturado en el intervalo de concentraciones ensayado.

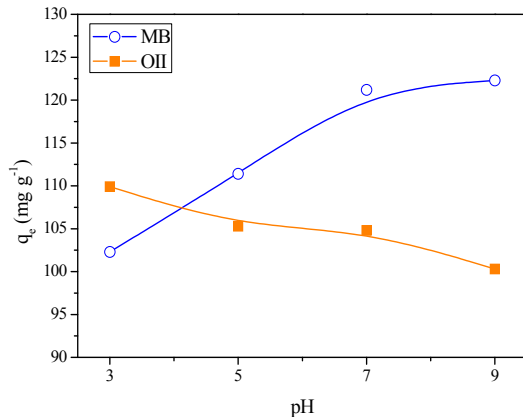


Figura 9-11. Influencia del pH sobre la q_e de MB y OII sobre aerogel de carbón ($T=30^\circ\text{C}$; $C_0=200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $W=0.03\text{ g}$).

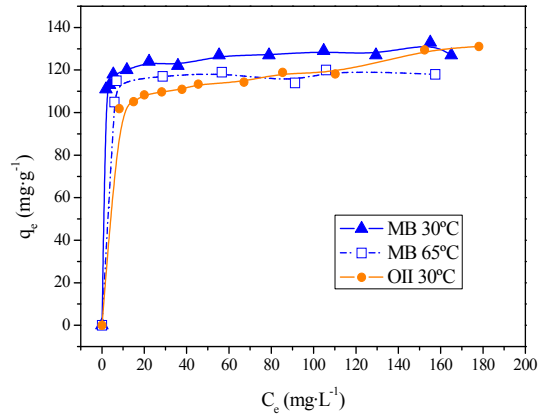


Figura 9-12. Isotermas de adsorción sobre aerogel de carbón de MB ($\text{pH}=9$; $C_0=200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) y OII ($T=30^\circ\text{C}$; $\text{pH}=3$; $C_0=200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Los datos experimentales se ajustan a los modelos de adsorción de Langmuir, Freundlich y Sips. Los parámetros calculados se muestran en la Tabla 9-3.

Tabla 9-3. Parámetros de los modelos de equilibrio: ajuste de las isotermas de adsorción de MB y OII sobre aerogel.

		MB		OII
		30 °C	65 °C	30 °C
Langmuir	q_{sat} (mg·g ⁻¹)	127	119	123
	b (L·mg ⁻¹)	2.9	1.9	0.42
	r^2	0.9928	0.9941	0.9756
Freundlich	k_F (L·g ⁻¹)	110	106	84
	n_F	30	43	13
	r^2	0.9968	0.9923	0.9939
Sips	q_{sat} (mg·g ⁻¹)	142	118	410
	b (L·mg ⁻¹)	108	0.2	4E-6
	n	4.2	0.1	9.2
	r^2	0.9969	0.9975	0.9927

4. Resultados experimentales y discusión: 2. Xerogeles de carbón.

I. *Xerogel estándar*

El xerogel denominado estándar en esta memoria es aquel sintetizado según las condiciones indicadas en la Figura 9-1 y es el utilizado como referencia en todos los casos.

En cuanto a las características del material, las imágenes de microscopía SEM (Figura 9-5) muestran que la distribución de tamaños de partícula no es homogénea. Además, el material presenta fracturas debidas a la molienda a la que ha sido sometido. La superficie presenta impurezas que un análisis de composición revela que se trata de partículas pequeñas del mismo material, constituido por carbono y oxígeno.

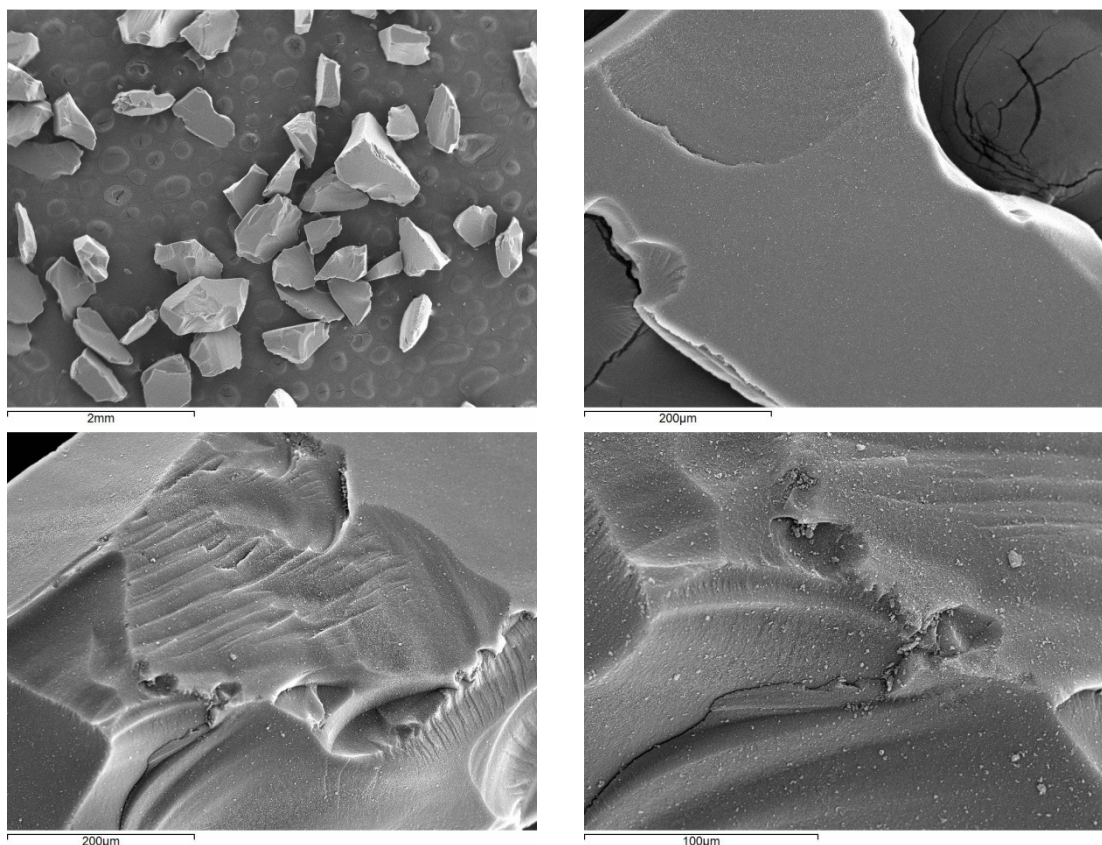


Figura 9-13. Imágenes SEM del xerogel estándar de carbón.

Las propiedades texturales de este material se muestran en la Figura 9-14: material microporoso (con un elevado volumen de microporos), que además presenta, dada la forma de la histéresis, mesoporos cilíndricos.

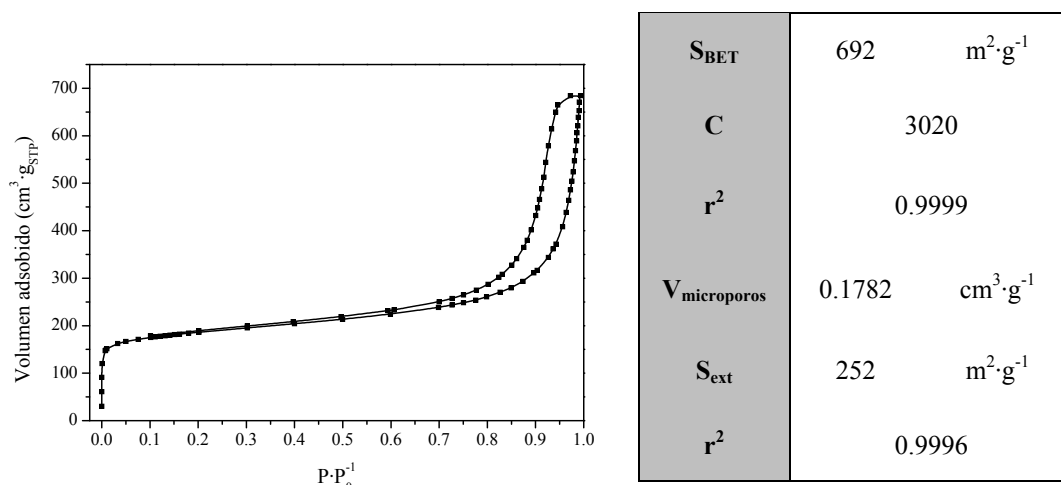


Figura 9-14. Caracterización textural del xerogel de carbón estándar.

La cinética de la adsorción de MB sobre este material es rápida (Figura 9-15), alcanzándose el equilibrio a tiempos menores de 2000 minutos, por lo que el tiempo de equilibrio se fija en 3 días para los experimentos de equilibrio.

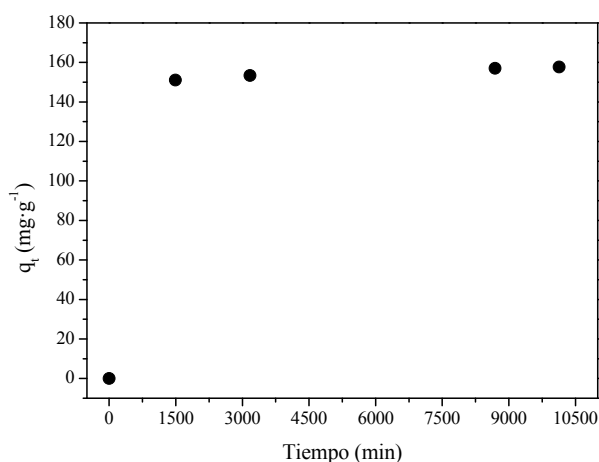


Figura 9-15. Datos cinéticos de la adsorción de MB sobre xerogel estándar de carbón ($T = 30^\circ\text{C}$; $C_0 = 200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; $W = 0.03 \text{ g}$; $\text{pH} = 7$).

Una vez establecido el tiempo de equilibrio se determina el pH que maximiza la capacidad de adsorción de ambos colorantes (Figura 9-16). La influencia de esta variable sobre la capacidad de adsorción de MB es despreciable, por lo que se fija el valor de pH en 7 para posteriores experimentos. La capacidad de adsorción de este material es mayor para el colorante catiónico que para el aniónico.

Para comprobar cuál es la influencia de la temperatura sobre la adsorción se obtuvieron los datos de equilibrio de adsorción de MB sobre el sólido a 30 y 65 °C (Figura 9-17). La finalidad de estas isotermas de adsorción es doble, conocer el

comportamiento del proceso ante cambios de temperatura y comprobar que el intervalo de concentraciones de trabajo pertenece a la meseta de la isoterma, donde pequeños cambios de C_e no determinan cambios bruscos de q_e .

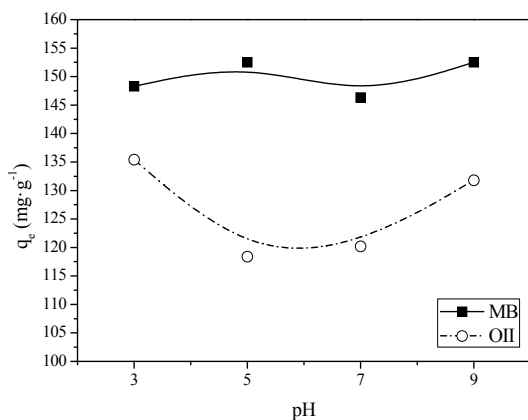


Figura 9-16. Influencia del pH sobre la q_e de MB y OII sobre xerogel estándar de carbón ($T=30^{\circ}\text{C}$; $C_0=200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $W=0.03\text{ g}$).

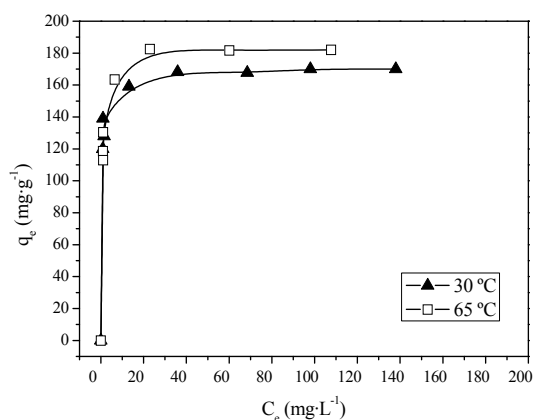


Figura 9-17. Isotermas de adsorción de MB sobre xerogel estándar de carbón ($\text{pH}=9$; $C_0=200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

A diferencia de lo que ocurre cuando es el aerogel de carbón el adsorbente, en este caso la adsorción de MB resulta ser un proceso endotérmico. Se ajustan las isotermas a tres modelos de equilibrio de adsorción y los resultados se muestran en la Tabla 9-4:

Tabla 9-4. Parámetros de los modelos de equilibrio: ajuste de las isotermas de adsorción de MB sobre xerogel estándar.

		30 °C	65 °C
Langmuir	$q_{\text{sat}} (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	168	183
	$b (\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	3.1	1.8
	r^2	0.9863	0.9896
Freundlich	$k_F (\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	130	126
	n_F	16	11
	r^2	0.985	0.9641
Sips	$q_{\text{sat}} (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	178	187
	$b (\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	7.7	2.1
	n	2.2	1.2
	r^2	0.9887	0.9887

II. *Modificación de las condiciones de síntesis.*

i. *Materia prima.*

Una de las variables fundamentales en cualquier proceso de síntesis es la materia prima que se emplea. En el caso de la síntesis de xerogeles de carbón, la fuente de carbono más comúnmente empleada es el resorcinol. Se estudió el catecol como fuente carbonosa, ya que es una molécula del mismo peso molecular que el resorcinol pero que presenta los sustituyentes –OH en diferentes posiciones.

La caracterización textural y los ensayos de adsorción muestran que el material sintetizado no es viable como adsorbente de MB ni de OII.

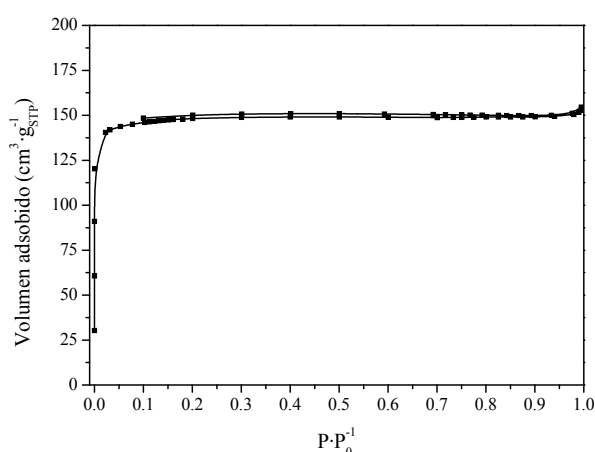
ii. *Tasa de dilución.*

La tasa de dilución se define como la relación molar [30]:

Ecuación 9-1

$$D = \frac{\text{agua}}{\text{resorcinol} + \text{formaldehído}}$$

En el xerogel de carbón estándar la tasa de dilución empleada es 5.7, que es el valor más habitual en bibliografía. Sin embargo, este valor puede modificarse entre 5.7 y 20. Se realizó un ensayo con una $D=20$ obteniendo un sólido que presenta las siguientes propiedades texturales



S_{BET}	600	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
C	15972	
r^2	1.0	
$V_{\text{microporos}}$	0.2073	$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
S_{ext}	51	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
r^2	0.9871	

Figura 9-18. Caracterización textural del xerogel de carbón con $D=20$.

La Figura 9-18 muestra como el material obtenido es un material muy microporoso, con muy baja superficie externa. Los ensayos de adsorción muestran que este material no adsorbe en absoluto el colorante en disolución, a pesar de ser un sólido poroso.

iii. pH de síntesis (pH_0).

El pH de síntesis es una variable fundamental en este proceso. En la Tabla 9-1 se puede observar como la mayoría de los autores modifican el pH, y los valores pueden variar entre 4.5 y 7.5.

En este trabajo, el pH inicial se varió entre 5 y 7.5 cada 0.5 unidades. El pH_0 tiene efectos sobre la apariencia del xerogel orgánico, siendo de color más claro cuanto menor es pH. Además cuanto mayor es el pH_0 , más duro es el xerogel carbonizado.

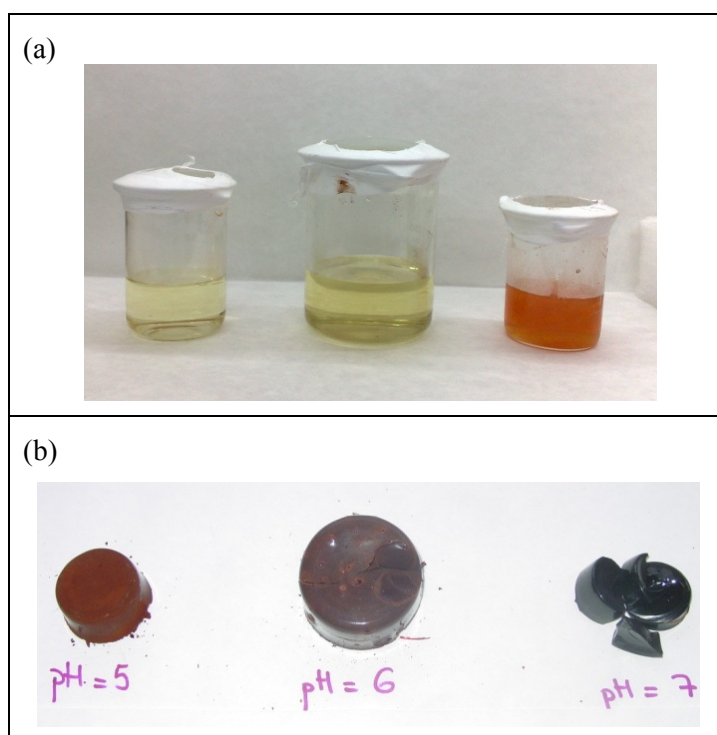


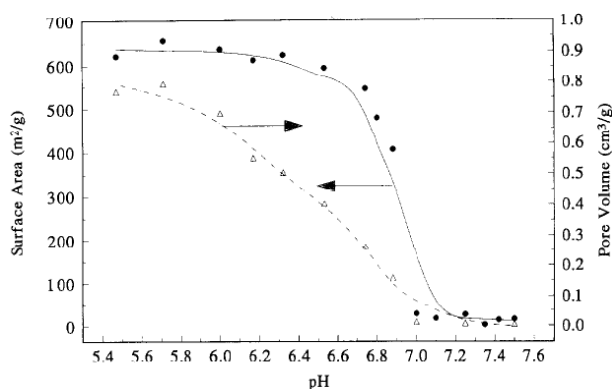
Figura 9-19. Vista de los xerogeles orgánicos a diferentes pH_0 : (a) antes de gelificación y (b) tras la gelificación y el curado.

A continuación se presentan los resultados de la caracterización textural de los xerogeles sintetizados a diferente pH_0 :

Tabla 9-5. Influencia del pH_0 sobre las propiedades texturales de los xerogeles de carbón.

pH inicial	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	C	r^2	S_{ext} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{microporos}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	r^2
5	706	5903	0.99995	241	0.1912	0.9983
5.5	702	4441	0.99996	188	0.2038	0.9971
6	692	3020	0.99995	252	0.1782	0.9964
5.5	656	2024	0.99997	275	0.1563	0.9998
7	No se pueden analizar por porosimetría de N_2 .					
7.5						

El valor de las áreas superficiales mostradas en la Tabla 9-5 describen una tendencia coincidente con la descrita por C. Lin y J.A. Ritter en 1997 [31].

Figura 9-20. Relación entre el pH_0 y la superficie específica y el volumen de poros [31].

Estos autores señalan que aquellos xerogeles sintetizados con un pH_0 superior a 7 parecen no presentar volumen de poros. Señalan que los pH_0 altos conducen a la formación de geles con estructuras de poros débiles, ya que se dan menos reacciones de condensación, que no soportan las etapas de secado y pirólisis; por lo tanto, colapsan dando lugar a materiales no porosos que no pueden ser analizados por porosimetría de N_2 . Por otro parte, valores bajos de pH favorecen la reacción de condensación, formando estructuras fuertes con un alto grado de entrecruzamiento, donde la mayoría de los poros permanecen inalterados tras los tratamientos posteriores. Sin embargo, valores de pH_0 menores de 5.2 producen materiales con menor estabilidad mecánica, que presentan sobre todo macroporos.

Además el pH inicial determina el tamaño medio de poro: de forma general cuanto menor es el pH, mayor es el diámetro medio de poro. La Figura 9-21 muestra cómo

distribución de tamaño de poro se ensancha y además se desplaza hacia tamaños medios de poro mayores cuanto menor en el pH de síntesis.

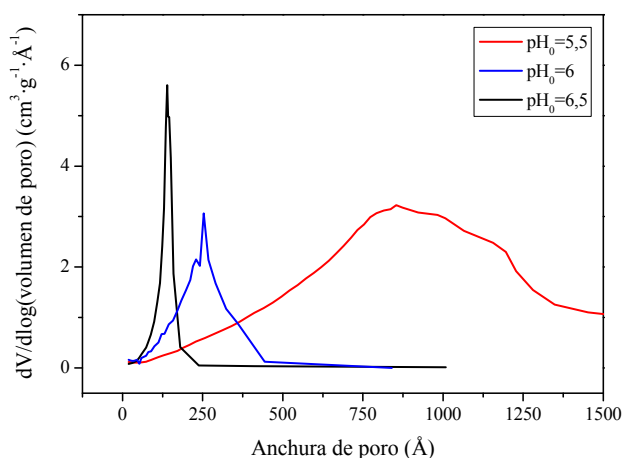


Figura 9-21. Distribución de tamaño de poro (BJH) en función del pH de síntesis.

Una vez determinado el efecto del pH_0 sobre la estructura, es necesario estudiar qué repercusión tienen esta variable sobre la adsorción de MB. Con el fin de comparar fácilmente los resultados experimentales, se seleccionaron los valores de q_e a $\text{pH}=7$ para construir la Figura 9-23, donde se comprueba que la variación de la capacidad de adsorción de MB es paralela a la variación en el volumen de microporos del material sintetizado. Lo mismo ocurre cuando el adsorbato es OII.

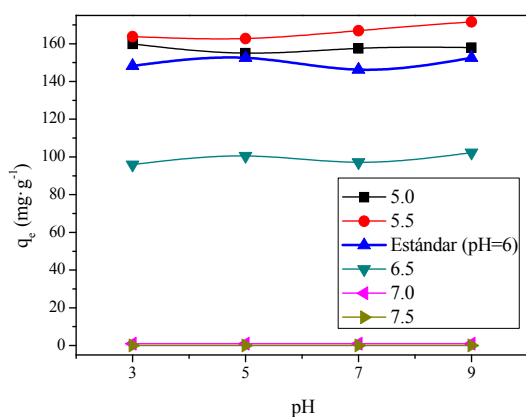


Figura 9-22. Influencia del pH_0 sobre la adsorción de MB ($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$; $C_0=200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $w=0.02\text{ g}$).

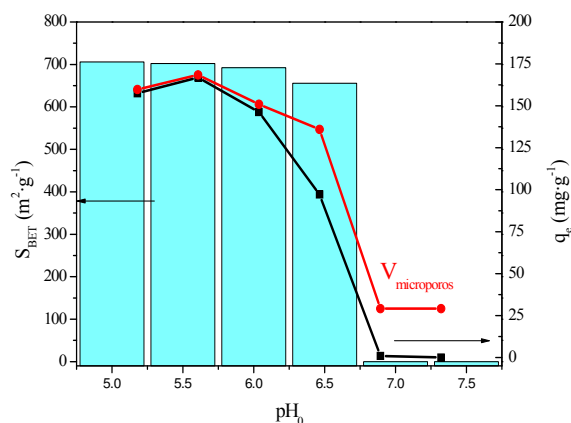


Figura 9-23. Relación entre la S_{BET} , $V_{\text{microporos}}$ y q_e con el pH_0 de síntesis.

iv. Catalizador.

El término catalizador se refiere a la base que inicia la reacción de adición al provocar la pérdida de un protón de los grupos hidroxilos del resorcinol. Los catalizadores más habituales en literatura son NaOH y Na_2CO_3 , como puede observarse en la Tabla 9-1. En este estudio, se amplió el uso de catalizadores a NH_4OH , K_2CO_3 y

KOH, con el fin de estudiar la influencia del catión. N. Job y col [24] sugieren que es posible sintetizar xerogeles de carbón con cualquier base que no reaccione con resorcinol o formaldehído, ya que los cationes no desempeñan ningún papel directo en la reacción de polimerización.

Todos los xerogeles fueron sintetizados siguiendo las pautas descritas en la Figura 9-1, únicamente modificando el pH a través de disoluciones 0.5, 2 y 5 N de las diferentes bases elegidas. Estos materiales son idénticos a simple vista y gelificaron completamente en el tiempo establecido.

Los resultados de las porosimetrías de nitrógeno llevadas a cabo que se muestran en la Tabla 9-6 sugieren que es el catión de la base el que mayor influencia tiene sobre el desarrollo superficial del material. Si se comparan los datos entre las bases de K y Na, se comprueba que cuanto menor es el catión, mayor es la superficie específica, debido fundamentalmente al desarrollo de los microporos. Esto mismo, ha sido observado para el par Cs – Li, al emplear los carbonatos de estos cationes como catalizadores [47]. Otros autores sugieren que las diferencias se deben al diferente poder polarizante de los iones Na y K, lo que a su vez está relacionado con su diferente tamaño [48].

Tabla 9-6. Influencia del catalizador sobre las propiedades texturales de los xerogeles de carbón.

Catalizador	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	C	r^2	S_{ext} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{microporos}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	r^2
NaOH (estándar)	692	3020	0.99995	252	0.1782	0.9964
Na_2CO_3	681	2964	0.99997	294	0.1744	0.9996
KOH	650	4728	0.99998	227	0.1705	0.9995
K_2CO_3	656	5098	0.99998	241	0.1682	0.9995
NH_4OH	682	58360	0.99996	150	0.2098	0.9990

Asimismo se ha analizado la influencia que tiene sobre la capacidad de adsorción de colorantes. En la Figura 9-24 se observa que no hay diferencias significativas en la capacidad de adsorción de la mayoría de los materiales sintetizados con diferentes catalizadores a pesar de las diferencias halladas en las propiedades texturales. Sin embargo, el xerogel sintetizado empleando NH_4OH como catalizador presenta una capacidad de adsorción mucho más pobre, que no es atribuible a diferencias en la estructura porosa.

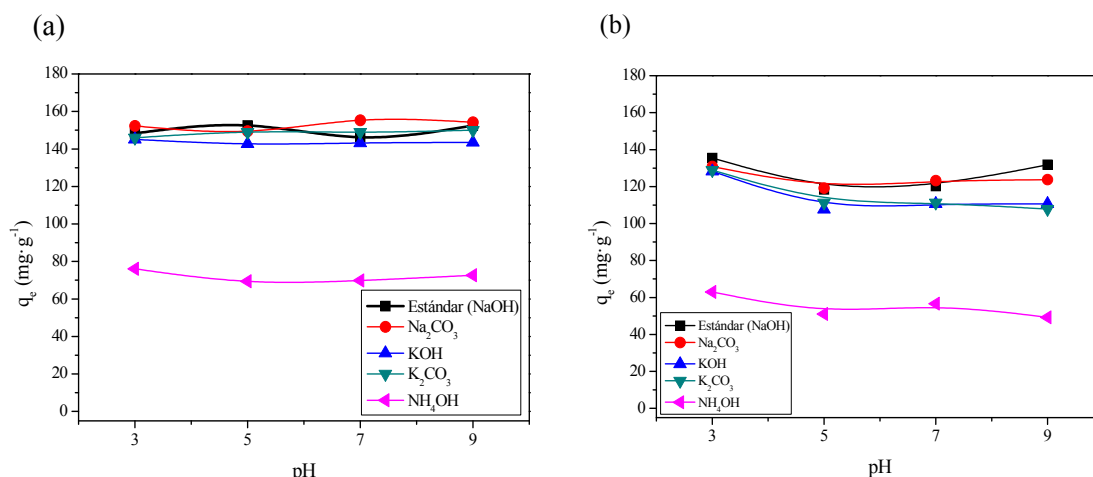


Figura 9-24. Influencia del catalizador sobre la adsorción de (a) MB y (b) OII ($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$; $C_0=200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $w=0.02\text{ g}$).

v. *Gelificación y curado.*

Con el fin de comprobar la resistencia de los xerogeles sintetizados ante cambios en el tiempo de gelificación se sintetizaron dos xerogeles siguiendo el procedimiento estándar pero deteniendo el proceso a 24 y 48 horas respectivamente, comparándolos con el xerogel estándar que se ha mantenido bajo calefacción durante 72 horas.

Los resultados de los análisis de porosimetría de N_2 muestran que no hay un efecto significativo del tiempo de gelificación a $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ sobre las características texturales del xerogel sintetizado. Sin embargo hay que ser consciente de que el tiempo de gelificación y curado depende del pH_0 de síntesis: aquél disminuye al hacerlo el pH_0 . Este periodo no tiene importancia en el desarrollo de la estructura porosa cuando la polimerización ha alcanzado el equilibrio. Para cualquier pH_0 , el tiempo que tarda en alcanzarse el equilibrio depende de la temperatura de síntesis [13]: 72 h para $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 48 h para $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 24 h para $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. No obstante, hay autores que sitúan la duración del periodo de gelificación en 101 h, tiempo que se puede reducir hasta 5 h empleando microondas [49].

Tampoco existe influencia de esta variable sobre la capacidad de adsorción de MB del xerogel sintetizado.

Esta serie de experimentos demuestra que la síntesis de xerogeles de carbón como adsorbentes de colorantes es un proceso robusto, que no se ve influido de manera importante por el periodo de gelificación y curado.

vi. Secado.

El secado es uno de los pasos críticos en la síntesis de este tipo de materiales. Según se lleve a cabo se puede distinguir entre aerogeles, criogeles y xerogeles. El secado supercrítico presenta un alto coste, por lo que se han desarrollado otras técnicas (secado por vacío [24], microondas [50], intercambio de disolventes [51], secado en atmósfera inerte de nitrógeno [31]...) Asimismo, A. Léonard y col. [27] demuestran que el secado convectivo tradicional con aire en condiciones controladas (temperatura, velocidad y humedad) también es un buen procedimiento para conseguir materiales con alta resistencia mecánica.

En este trabajo el procedimiento de secado es el empleado por el *Laboratório de Catálise e Materiais* de la FEUP de Oporto (Portugal) en el año 2007 descrito en la Figura 9-1.

El secado se llevó a cabo tanto con una programación de temperaturas como con una única etapa a 100 °C durante 4 días. La Tabla 9-7 presenta que la S_{BET} del material secado en una única etapa es ligeramente menor que si tiene lugar un secado gradual, aumentando sin embargo el volumen de microporos, lo que sugiere que parte de los poros más grandes colapsan, dando lugar a un mayor número de microporos. Además, esta disminución del área superficial parece ser la responsable de la ligera disminución de la capacidad de adsorción de MB (Figura 9-25).

Tabla 9-7. Influencia del proceso de secado sobre las propiedades texturales de los xerogeles de carbón.

Duración de la gelificación y el curado (h)	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	C	r^2	S_{ext} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{microporos}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	r^2
Secado gradual (estándar)	692	3020	0.99995	252	0.1782	0.9964
Secado en una única etapa	669	7334	0.99998	213	0.1827	0.9995

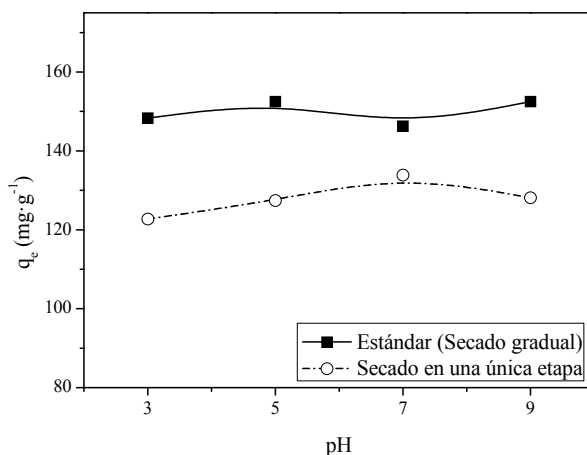


Figura 9-25. Influencia del proceso de secado sobre la adsorción de MB ($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$; $C_0=200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $w=0.02\text{ g}$).

La reducción en el área superficial es del 3 % y la reducción en la q_{MB} es de aproximadamente el 15 %, por lo que el secado no sólo tiene influencia en S_{BET} , sino también en cómo está distribuido ese desarrollo superficial, afectando a la capacidad de adsorción. Por lo tanto, a pesar de que las variaciones en q_e son menores del 20 %, resulta aconsejable controlar el proceso de secado.

vii. Pirólisis.

El proceso de pirólisis se llevó a cabo en condiciones inertes, bajo atmósfera de N_2 en un reactor tubular de cuarzo. De la etapa de pirólisis se estudiaron fundamentalmente dos variables: el caudal de N_2 que fluye a través del horno y la programación de calefacción.

a. Caudal de nitrógeno.

En el proceso de síntesis del xerogel estándar se empleó como caudal de N_2 $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Para determinar el efecto de esta variable se pirolizaron materiales variando el Q_{N_2} entre 75 y $150\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Los resultados de los análisis de estructura porosa se presentan en la Tabla 9-8:

Tabla 9-8. Influencia del Q_{N_2} sobre las propiedades texturales de los xerogeles de carbón.

Q_{N_2} ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	C	r^2	S_{ext} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	$V_{\text{microporos}}$ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	r^2
100 (estándar)	692	3020	0.99995	252	0.1782	0.9964
75	672	14947	0.99998	248	0.1750	0.9995
150	687	4158	0.99996	255	0.1755	0.9997

La Figura 9-26 muestra cómo el Q_{N_2} no tiene influencia sobre la capacidad de adsorción de MB ni sobre la estructura porosa del material (Tabla 9-8).

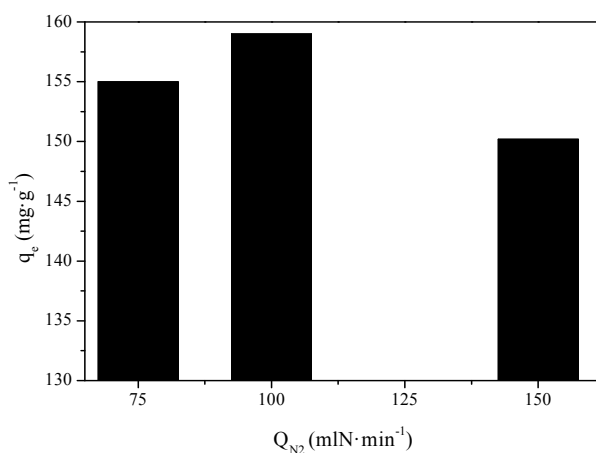


Figura 9-26. Influencia del Q_{N_2} sobre la adsorción de MB ($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$; $C_0=200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $w=0.03\text{ g}$).

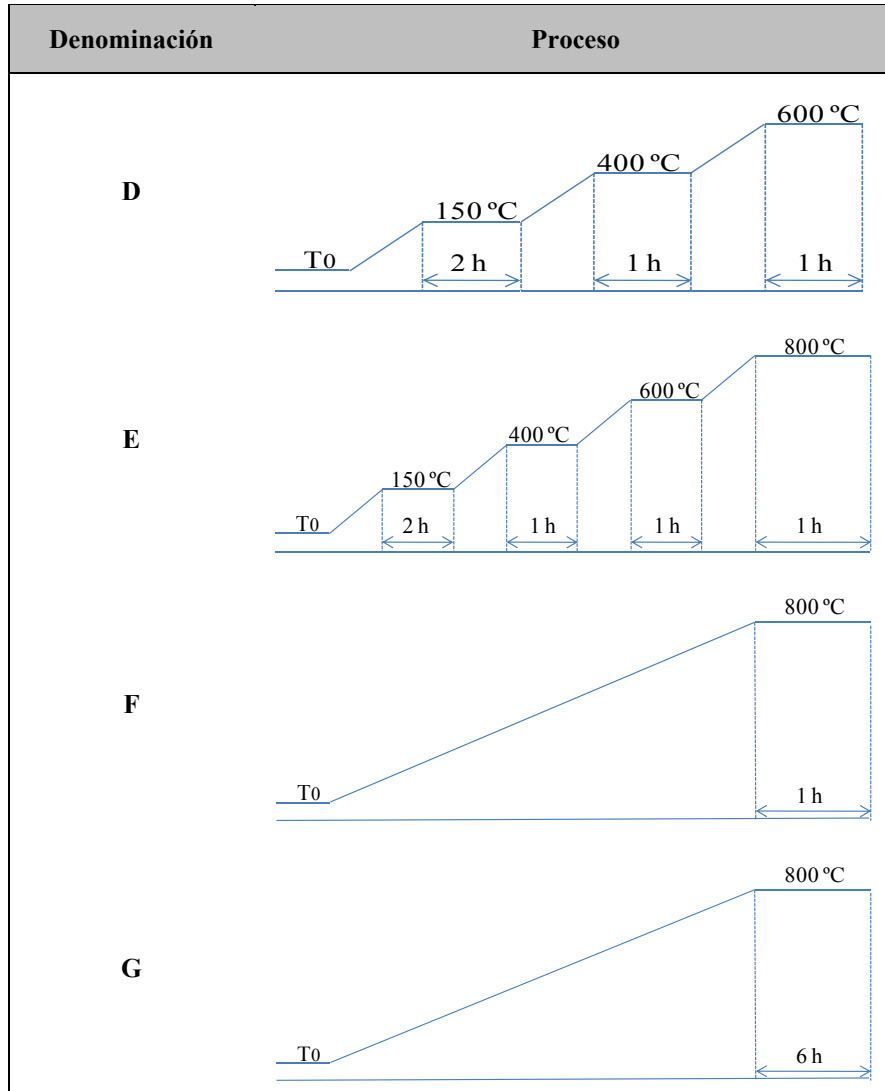
b. Programación de calefacción.

Se ensayaron 7 programaciones de calefacción para la etapa de pirólisis empleando siempre velocidades de calentamiento de $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (Tabla 9-9).

Tabla 9-9. Programación de calefacción en la etapa de pirólisis.

Denominación	Proceso
A	
B	
C	

Tabla 9-9. Programación de calefacción en la etapa de pirólisis. (Continuación).



Los microporos del material parecen generarse según se aumenta la temperatura (Tabla 9-10), siendo el material sin carbonizar un material cuya área superficial se debe mayoritariamente a la contribución de los meso y los macroporos. Asimismo, la superficie BET también se va desarrollando conforme se aumenta la temperatura de carbonización.

Tabla 9-10- Influencia de la programación de la calefacción durante la pirólisis sobre las propiedades texturales de los xerogeles de carbón.

Programa de carbonización	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	C	r^2	S_{ext} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	$V_{\text{microporos}}$ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	r^2
A (Estándar)	692	3020	0.99995	252	0.1782	0.9964
Sin carbonizar	195	122	0.99995	174	0.0081	0.9993
B	261	122	0.99994	229	0.0118	0.9994
C	382	302	0.99992	232	0.0446	0.9970
D	458	589	0.99997	215	0.1152	0.9991
E	650	5090	0.99998	208	0.1783	0.9998
F	680	2526	0.99999	253	0.1737	0.9997
G	674	6653	0.99998	219	0.1823	0.9993

Las muestras procedentes de los programas A (estándar) y E se distinguen únicamente en el tiempo que se mantiene la muestra a la temperatura máxima; el mantener 5 h más la muestra a 800 °C desarrolla el área superficial aproximadamente un 6 %. Por tanto resulta necesario plantear la necesidad o no de este aumento del tiempo para aumento del área tan pequeño.

A continuación se muestran dos figuras donde se presentan la evolución de la capacidad de adsorción de MB (en rojo) en las diferentes etapas de la carbonización

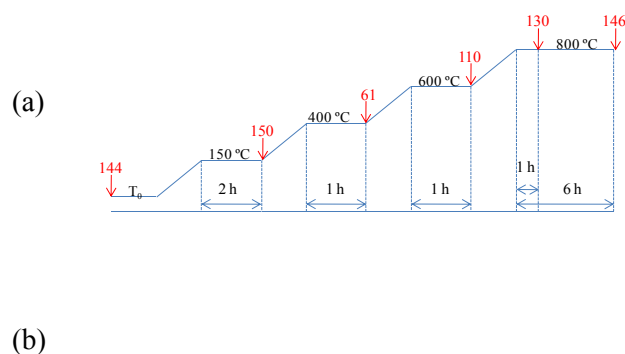


Figura 9-27. Influencia del proceso de carbonización sobre la adsorción de MB; I: proceso en varias etapas de calentamiento y II: proceso en una única etapa de calentamiento. En rojo se presenta la capacidad de adsorción en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ($T=30\text{ °C}$; $C_0=200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $w=0.02\text{ g}$)

La Figura 9-27 (a) permite observar que la capacidad de adsorción presenta un máximo cuando la muestra está sin carbonizar y en las etapas tempranas del proceso, a pesar de que su desarrollo superficial es mínimo. Posiblemente es debido a la mayor presencia de heteroátomos (principalmente oxígeno) en estas muestras, que se eliminan durante la carbonización a elevadas temperaturas. Esta disminución del contenido de heteroátomos, que actúan como centros de adsorción, se contrarresta con el desarrollo de la porosidad, por lo que la capacidad de adsorción presenta un mínimo, tras el que comienza a aumentar de nuevo. No se continuó el estudio con el xerogel orgánico a pesar de sus prometedoras capacidades de adsorción debido a que el material sin carbonizar es mucho menos resistente frente a acciones mecánicas que el xerogel de carbón, cuyas propiedades físicas y mecánicas lo hace más apto para ser empleado como adsorbente.

La Figura 9-27 (b) indica que no existen tampoco ventajas significativas desde el punto de vista de la q_e al emplear un proceso de carbonización por etapas frente a una única etapa de calentamiento, proceso que conlleva un enorme ahorro de tiempo.

III. Tratamientos de funcionalización.

Los tratamientos de funcionalización propuestos en bibliografía con el fin de conferir propiedades y características singulares a los materiales son numerosos. A fin de maximizar la capacidad de adsorción de MB de los xerogeles de carbón se ensayaron tratamientos de funcionalización en fase líquida y en fase gas, precedidos o no de una etapa previa de lavado con HCl. También resultó importante comprobar qué influencia tenía la molienda sobre el proceso de funcionalización, comprobando si aplicar los tratamientos antes o después de la molienda afectaba a la eficacia de los mismos.

i. Lavado con HCl.

A fin de eliminar el sodio (catión que cataliza la reacción de pirólisis [29]) se lavó el material con HCl a reflujo.

El lavado con HCl tanto de los aerogeles como de los xerogeles se reveló como un método eficaz para eliminar el Na. Sin embargo, los resultados de FRX demostraron que este tratamiento contamina el material con ión Cl.

El lavado con HCl no afectó ni a las propiedades texturales ni de adsorción de los materiales tratados.

*ii. Funcionalización en fase líquida.**a. Ácidos.*

El reactivo ácido más comúnmente empleado para la activación de xerogeles es HNO_3 [33] y con el fin de ampliar el estudio también se funcionalizó con H_2SO_4 . Se estudiaron las posibles combinaciones de concentración y tiempo con el fin de discriminar el efecto de dichas variables.

 HNO_3

Empleando HNO_3 se prepararon los materiales descritos en la Tabla 9-11. De esta manera se puede estudiar el efecto del lavado previo con HCl , de la molienda previa, de la concentración de reactivo y del tiempo de tratamiento, así como del método en el que se efectúa éste.

Tabla 9-11. Relación de materiales preparados con HNO_3 .

Procedimiento	Lavado con HCl	Molienda previa	Concentración (M)	Tiempo (t)	Nombre de la muestra
Soxhlet	No	No	5	6	XON- HNO_3 -5M-6h
	No	Sí	5	6	XON-mol- HNO_3 -5M-6h
	Sí	No	5	6	XON-HCL- HNO_3 -5M-6h
	No	No	5	3	XON- HNO_3 -5M-3h
	No	No	2	3	XON- HNO_3 -2M-3h
Contacto directo con agitación y condensación pero sin calefacción.	No	No	7	3	XON- HNO_3^* -7M-3h

Lo más característico de la Figura 9-28 es que todos los tratamientos llevados a cabo con HNO_3 tienen un efecto desfavorable sobre la capacidad de adsorción de MB y de OII. El tratamiento con HNO_3 introduce grupos funcionales oxigenados sobre la superficie del material, tales como lactonas, quinonas, ácidos carboxílicos, fenoles y carbonilos. En general, estos tratamientos producen superficies ácidas [2]. Esta es la causa por la que se observa un ligero incremento de las q_{MB} de los materiales tratados con HNO_3 a $\text{pH} > 7$: a pH básico, la superficie ácida tiende a perder carga positiva que ejerce una repulsión hacia el colorante catiónico. Esta disminución de la capacidad de adsorción tras el tratamiento con HNO_3 ha sido descrita en el año 2011 por Figueiredo y col [2].

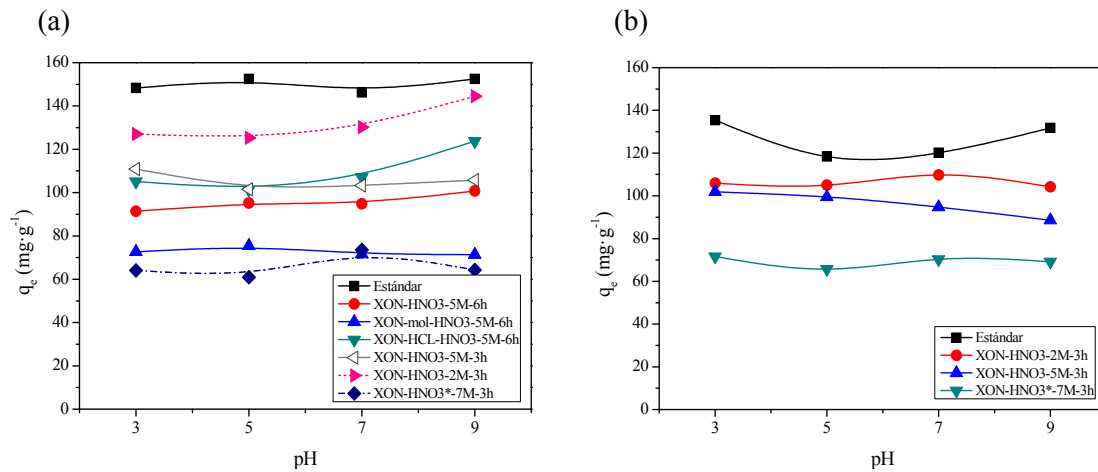


Figura 9-28. Influencia del tratamiento de funcionalización con HNO_3 sobre la adsorción de (a) MB y (b) OII ($T=30\text{ }^\circ\text{C}$; $C_0=200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $w=0.02\text{ g}$).

A pesar de que la molienda de los xerogeles no modifica su textura porosa, el tratamiento puede presentar gradientes de concentración que se minimizarían con tamaños pequeños de partícula. Estos gradientes pueden conducir a una activación no homogénea de las partículas [52]. Por lo tanto, la molienda previa al tratamiento de funcionalización tiene un efecto potenciador del mismo.

El lavado previo con HCl reduce los efectos negativos del tratamiento con HNO_3 , a pesar de que el lavado por sí solo no afecta positivamente a la q_e .

La Figura 9-28 también muestra que cuánto más agresivo es el tratamiento, menor es la capacidad de adsorción de MB, siendo mayor el efecto de la concentración que del tiempo, y que incluso del sistema empleado para la funcionalización.

Tabla 9-12. Influencia de la funcionalización con HNO_3 sobre las propiedades texturales.

Material	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	C	r^2	S_{ext} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	$V_{\text{microporos}}$ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	r^2
Estándar	692	3020	0.99995	252	0.1782	0.9964
XON-HNO3-5M-6h	598	3414	0.99997	250	0.1524	0.9995
XON-mol-HNO3-5M-6h	332	930	0.99999	143	0.0780	0.9974
XON-HCL-HNO3-5M-6h	573	1978	0.99997	239	0.1365	0.9996
XON-HNO3-5M-3h	602	4628	0.9999	224	0.1532	0.9994
XON-HNO3-2M-3h	611	4066	0.9999	239	0.1517	0.9994
XON-HNO3*-7M-3h	572	4699	0.99999	204	0.1485	0.9992

Se puede comprobar cómo en las muestras tratadas con HNO_3 , la relación entre la q_{MB} y la S_{BET} es prácticamente lineal, lo que indica que la disminución de la capacidad de adsorción depende fundamentalmente de la estructura porosa. Comparando los materiales tratados con la muestra sin funcionalizar, se observa que el tratamiento no sólo tiene influencia sobre la porosidad, sino que también provoca un efecto favorable sobre la química superficial, desde el punto de vista de la adsorción de MB (Figura 9-29).

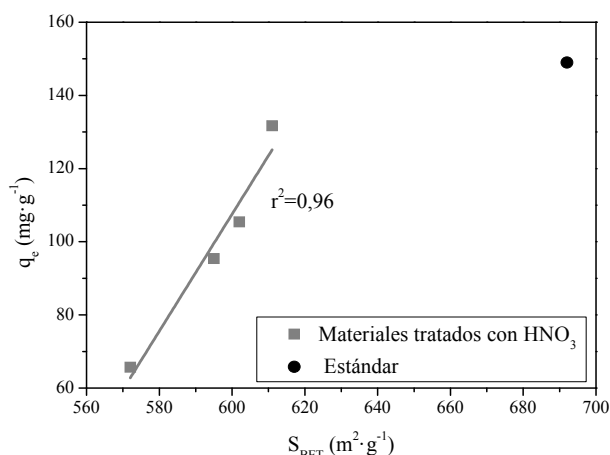


Figura 9-29. Relación entre la q_{MB} y la S_{BET} en materiales tratados con HNO_3 .

H_2SO_4

Dado el efecto positivo que tiene el tratamiento con HNO_3 sobre la química superficial del sólido, se ensayó otro ácido con el fin de producir el mismo efecto pero sin que se produjera la pérdida de superficie específica. Se llevó a cabo un análisis análogo de los materiales tratados con HNO_3 , aunque en este caso no se investigó el efecto de la molienda ni lavado previos, los cuales ya habían sido discriminados anteriormente.

Tanto la Figura 9-30 como la Tabla 9-13 muestran cómo los tratamientos con H_2SO_4 tienen un efecto desfavorable sobre el desarrollo superficial de los materiales y sobre la capacidad de adsorción de MB y de OII. Además cuánto más agresivo es el tratamiento, mayor es su efecto desfavorable sobre q_e : mayores tiempos y concentraciones suponen menor q_e .

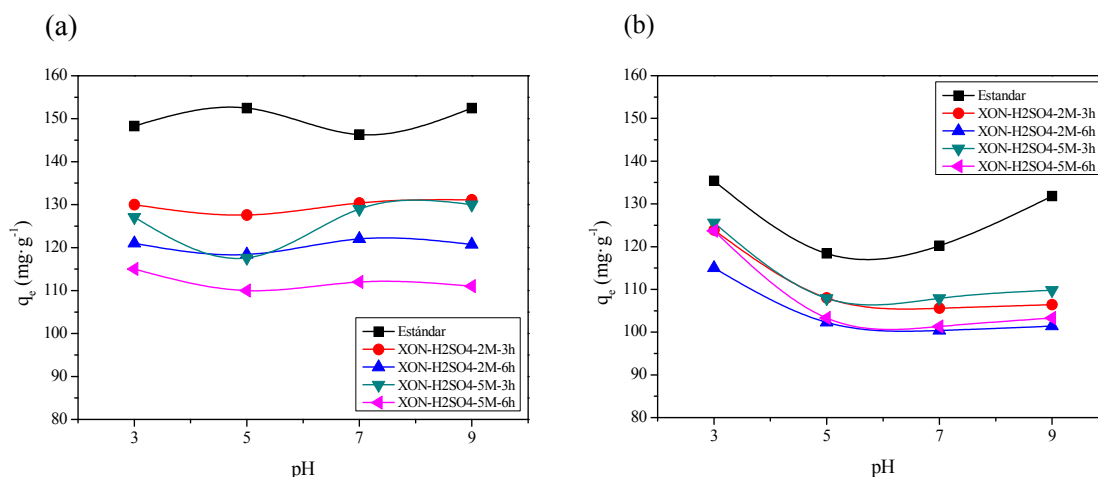


Figura 9-30. Influencia del tratamiento de funcionalización con H_2SO_4 sobre la adsorción de (a) MB y (b) OII ($T=30\text{ }^\circ\text{C}$; $C_0=200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $w=0.02\text{ g}$).

Tabla 9-13. Influencia de la funcionalización con H_2SO_4 sobre las propiedades texturales de los xerogeles de carbón.

Material	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	C	r^2	S_{ext} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	$V_{\text{microporos}}$ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	r^2
Estándar	692	3020	0.99995	252	0.1782	0.9964
XON-H2SO4-2M-3h	627	5671	0.99999	225	0.1671	0.9994
XON-H2SO4-2M-6h	610	4848	0.99996	231	0.1539	0.9995
XON-H2SO4-5M-3h	625	5418	0.99997	229	0.1604	0.9996
XON-H2SO4-5M-6h	598	4904	0.99991	216	0.1545	0.9994

Si se comparan los efectos de ambos tratamientos ácidos se comprueba que el HNO_3 tiene mayor efecto que el H_2SO_4 a pesar de que éste último es un ácido diprótico.

b. Bases.

La activación con hidróxidos, sobre todo KOH, es un procedimiento muy habitualmente empleado en la activación de carbones [53-57], y debido a la similitud con los xerogeles, este tratamiento también puede ser aplicable a éstos. El mecanismo a través del cual transcurre la activación de carbones con hidróxidos consiste en una serie de reacciones redox donde el carbono se oxida para formar carbonatos mientras que el hidróxido se reduce, lo que provoca la liberación de la especie metálica y del hidrógeno [25, 58]. Las especies iónicas se eliminan mediante los lavados posteriores.

Se funcionalizan dos materiales con este método: XON-KOH-1 (masa de KOH disuelta en 25 ml de agua (K/W)=1) y XON-KOH-2 (K/W=2).

La Tabla 9-14 demuestra que el tratamiento con KOH desarrolla mucho la microporosidad de los materiales, lo que se traduce en un incremento sustancial de la superficie específica, sin afectar a los meso y macroporos, manteniéndose los valores de S_{ext} en todos los casos. Este fenómeno ha sido descrito, afirmando que el incremento de la microporosidad es creciente hasta valores de K/W de 3, para disminuir con valores mayores [25]. No obstante, los resultados obtenidos experimentalmente indican que los tratamientos con K/W=1 y K/W=2 conducen a materiales idénticos.

Tabla 9-14. Influencia de la funcionalización con KOH sobre las propiedades texturales de los xerogeles de carbón.

Material	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	C	r^2	S_{ext} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$V_{microporos}$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	r^2
Estándar	692	3020	0.99995	252	0.1782	0.9964
XON-KOH-1	886	10114	0.99993	259	0.2524	0.9997
XON-KOH-1	884	4993	0.99995	251	0.2509	0.9996

La Figura 9-31 muestra cómo los materiales obtenidos presentan una capacidad de adsorción mucho más alta que los que no lo han sido. Además la q_{MB} crece conforme lo hace el pH de la disolución de colorante, debido a una mayor presencia de grupos funcionales superficiales, que lo hacen susceptible de presentar una mayor carga electrostática superficial, muy dependiente del pH del medio. Sin embargo, la q_{OII} no depende del pH y aumenta menos que la q_{MB} . Al igual que ocurre con las propiedades texturales, no se observan diferencias en la capacidad de adsorción de XON-KOH-1 y XON-KOH-2.

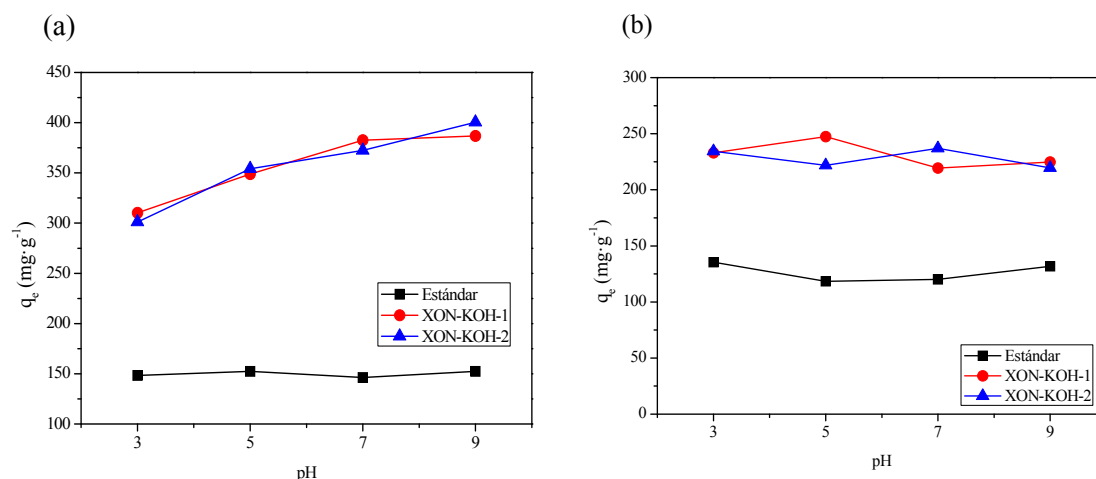


Figura 9-31. Influencia del tratamiento con KOH sobre la adsorción de (a) MB y (b) OII ($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$; $C_0=200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $w=0.01\text{ g}$ para XON-KOH-1 y XON-KOH-2; $w=0.02\text{ g}$ para estándar).

iii. Funcionalización en fase gas.

Para estudiar con detalle la funcionalización en fase de gas de los xerogeles de carbón, se plantearon una serie de experimentos en los que se modifican la T_{\max} (temperatura máxima que se alcanza), el t (tiempo que se mantiene T_{\max}) y O_2/N_2 (concentración de O_2 en la corriente de N_2 medida en % en volumen) y el caudal de gas total que se hace pasar a través de la muestra (Figura 9-2). Además, al igual que ocurre con los materiales tratados con HNO_3 , se analiza el efecto que tienen tanto el lavado con HCl como la molienda antes de la funcionalización.

En la Tabla 9-15 se enumeran y describen los sólidos tratados con O_2 diluido. El material XON-O2-5%-5H-450°C-Q100 se emplea como referencia para comparar con el resto de los materiales funcionalizados con oxígeno ya que es la optimización de la funcionalización empleada por el *Laboratório de Catálise e Materiais* de la FEUP de Oporto (Portugal) en el año 2007.

Tabla 9-15. Relación de materiales funcionalizados en fase gas.

t (h)	Lavado con HCL	Molienda previa	T_{\max} ($^{\circ}\text{C}$)	O_2/N_2 (%)	Q_{gas} ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	Nombre de la muestra
5	No	No	450	5	100	XON-O2-5%-5H-450°C-Q100
	No	No	350	5	100	XON-O2-5%-5H-350°C-Q100
	Si	No	450	5	100	XON-HCL-O2-5%-5H-450°C-Q100
	No	Si	450	5	100	XON-mol-O2-5%-5H-450°C-Q100
	Si	Si	450	5	100	XON-HCL-mol-O2-5%-5H-450°C-Q100

Tabla 9-15. Relación de materiales funcionalizados en fase gas. (Continuación).

t (h)	Lavado con HCL	Molienda previa	T _{max} (°C)	O ₂ /N ₂ (%)	Q _{gas} (mlN·min ⁻¹)	Nombre de la muestra
3	No	No	450	21	40	XON-O2-21%-3H-450°C-Q40
	No	No	350	10	100	XON-O2-10%-3H-350°C-Q100
	No	No	350	15	100	XON-O2-15%-3H-350°C-Q100
	No	No	350	21	100	XON-O2-21%-3H-350°C-Q100
	No	No	350	5	100	XON-O2-5%-3H-350°C-Q100

A partir de 450 °C y concentraciones de O₂ superiores al 5 % la funcionalización no fue posible ya que se produjo la combustión total de los sólidos, independientemente del caudal de gas empleado y el tiempo t.

La Tabla 9-16 muestra cómo el tratamiento con O₂ desarrolla la porosidad de los xerogeles, afectando sobre todo al desarrollo de los microporos.

Tabla 9-16. Influencia de la funcionalización con O₂ sobre las propiedades texturales de los xerogeles de carbón.

Material	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	C	r ²	S _{ext} (m ² ·g ⁻¹)	V _{microporos} (cm ³ ·g ⁻¹)	r ²
Estándar	692	3020	0.99995	252	0.1782	0.9964
XON-O2-5%-5H-450°C-Q100	845	3870	0.99996	316	0.2178	0.9996
XON-HCL-O2-5%-5H-450°C-Q100	974	2246	0.99993	329	0.2597	0.9995
XON-mol-O2-5%-5H-450°C-Q100	961	3134	0.99996	350	0.2500	0.9994
XON-HCL-mol-O2-5%-5H-450°C-Q100	1078	716	0.99966	657	0.1828	0.9963
XON-O2-10%-3H-350°C-Q100	499	8997	0.99978	256	0.1027	0.9988
XON-O2-15%-3H-350°C-Q100	819	7052	0.99998	227	0.2347	0.9996
XON-O2-21%-3H-350°C-Q100	833	6347	0.9997	231	0.2385	0.9996
XON-O2-5%-3H-350°C-Q100	632	7789	0.99999	185	0.1802	0.9996
XON-O2-5%-5H-350°C-Q100	873	5337	0.99995	254	0.2463	0.9996

Se analizan estos materiales desde el punto de vista de su capacidad de adsorción de MB ($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $C_0=200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $w=0.01\text{ g}$ o $w=0.02\text{ g}$ para estándar).

Como ya ocurría con los tratamientos con HNO_3 , la molienda previa al tratamiento de activación hace que éste sea más eficaz. El lavado con HCl antes de la activación con O_2 no favorece la adsorción. Sin embargo, el tratamiento que maximiza la capacidad es aquel que combina el lavado con HCl , la molienda y la activación con O_2 (Figura 9-32).

Concentraciones mayores de oxidante alcanzan mayores capacidades de adsorción, salvo el material activado con un 10 % de oxígeno, que no sigue esta tendencia (Figura 9-33). Sin embargo, los resultados de la Tabla 9-16 muestran que éste material es anómalo en cuando a sus propiedades texturales, por lo que no se tiene en cuenta. El incremento de la q_e con la O_2/N_2 se ve respaldado por el incremento del desarrollo superficial de los materiales.

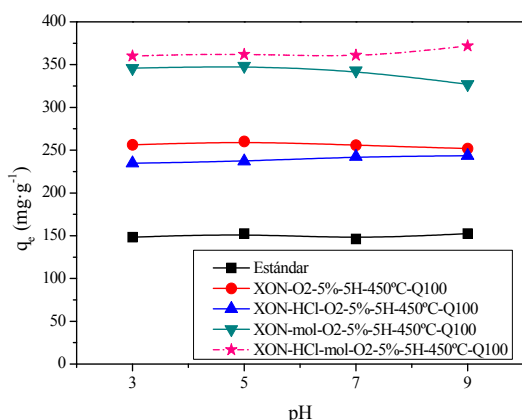


Figura 9-32. Influencia de las condiciones previas en los materiales funcionalizados con O_2 sobre la adsorción de MB.

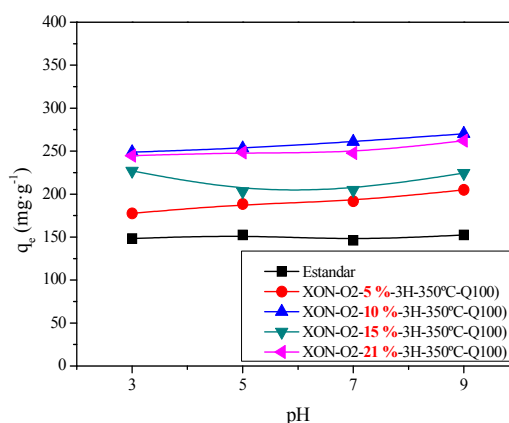


Figura 9-33. Influencia de la O_2/N_2 en los materiales funcionalizados con O_2 sobre la adsorción de MB.

La temperatura a la cual se lleva a cabo la funcionalización es también un factor importante, ya que limita la concentración de oxígeno que se puede emplear antes de que ocurra la combustión total del material. En la Figura 9-34 se observa cómo el incremento de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ en la T_{consigna} supone un ligero aumento de la q_e .

Evidentemente, el tiempo t también es una variable importante del proceso: cuánto más tiempo están en contacto el sólido y el oxidante mayor es la S_{BET} del adsorbente y mayor es su q_e (Figura 9-35).

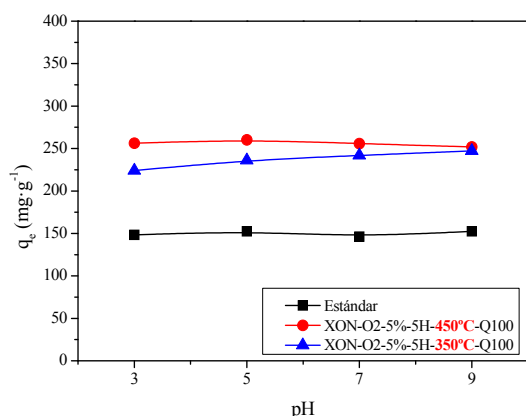


Figura 9-34. Influencia de la T_{\max} en los materiales funcionalizados con O_2 sobre la adsorción de MB.

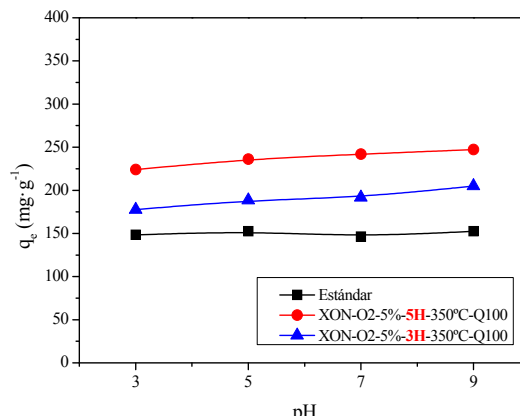


Figura 9-35. Influencia de t en los materiales funcionalizados con O_2 sobre la adsorción de MB.

La capacidad de adsorción de OII presentó exactamente las mismas tendencias que q_{MB} en las Figuras 9-32 a 9-35.

IV. Xerogel optimizado para la adsorción de MB y OII.

Una vez estudiadas las influencias tanto de las variables de síntesis como de los tratamientos posteriores es posible seleccionar aquellas condiciones que maximizan la adsorción de los colorantes.

Tabla 9-17. Condiciones de síntesis para el xerogel final seleccionado.

Variable	Valor
Materia Prima	Resorcinol
D	5.7
Catalizador	NaOH
pH síntesis	5.5
Gelificación y curado	72 h a 85 °C
Secado	En varias etapas
Programa de pirólisis	Estándar (A)
Q_{N_2} (mL·min ⁻¹)	100
Lavado con HCl	Sí
Molienda	Antes de la activación
Tratamiento de activación	Funcionalización en fase gas con O_2 al 5 %, 450 °C y 5h

i. Caracterización del adsorbente final.

La Figura 9-36 muestra cómo el tratamiento de funcionalización provoca en el material el desarrollo de poros visibles con tan solo 200 aumentos. Estos poros se dan en todas las caras de las partículas.

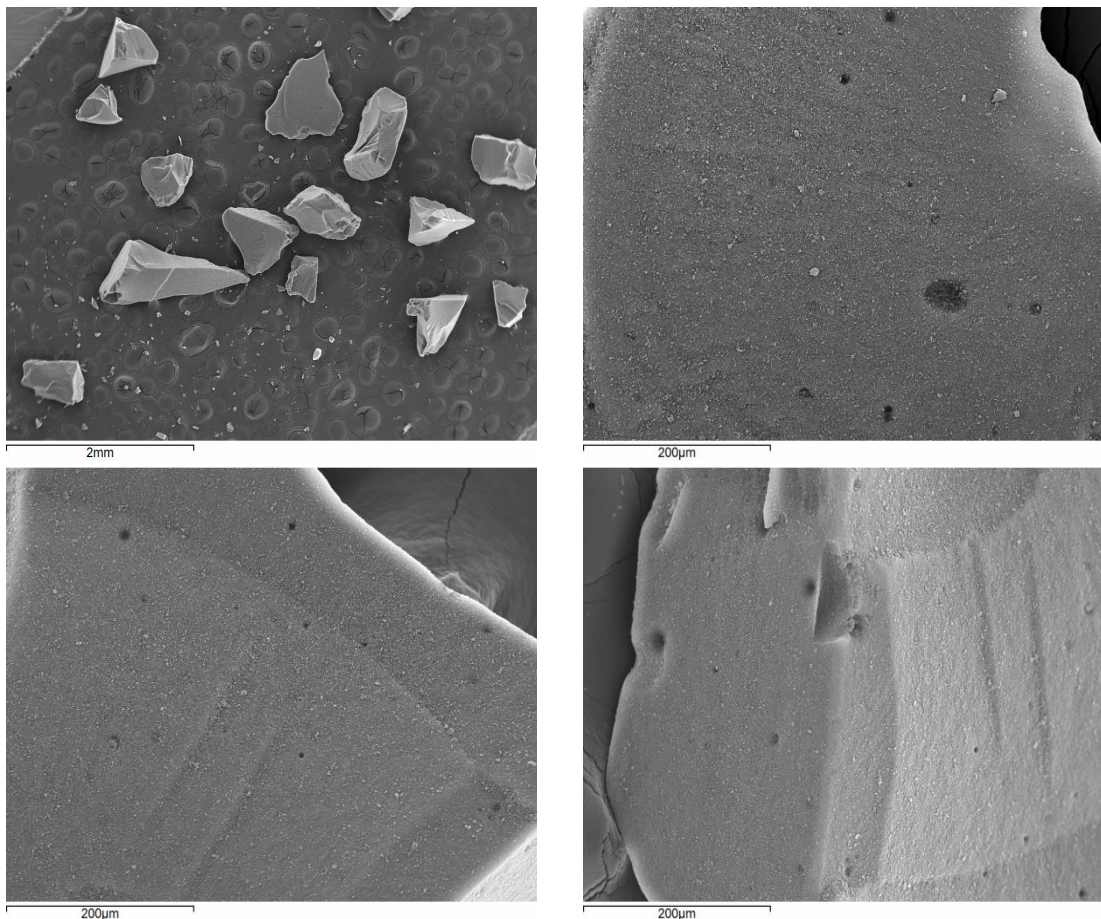


Figura 9-36. Imágenes SEM del xerogel final de carbón (20 y 200 aumentos).

Los resultados de la porosimetría de nitrógeno muestran que con el tratamiento de activación, no sólo crearon microporos sino también aparecieron macroporos, lo que se revela al observar la subida de la rama de adsorción de la isoterma a altas presiones relativas.

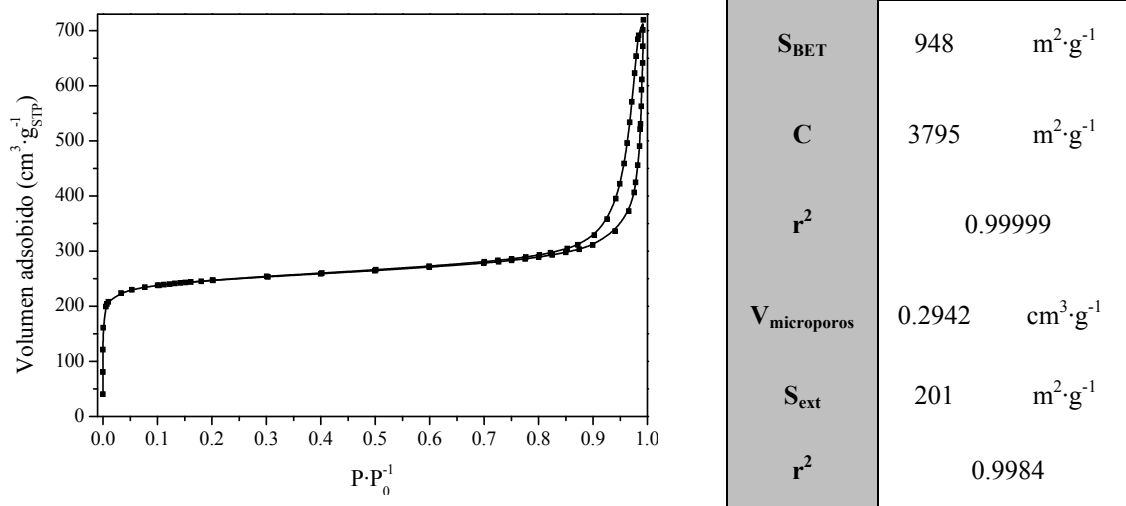


Figura 9-37. Caracterización textural del xerogel final de carbón: porosimetría de N_2 .

El método BJH informa de que el material presenta poros muy grandes (Figura 9-38). Sin embargo para poros tan grandes es recomendable recurrir a la porosimetría de intrusión de mercurio. La Figura 9-39 corrobora los resultados obtenidos y demuestra que la mayor contribución al volumen total de poros, que asciende a un valor de $2.18 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, es debido a los macroporos.

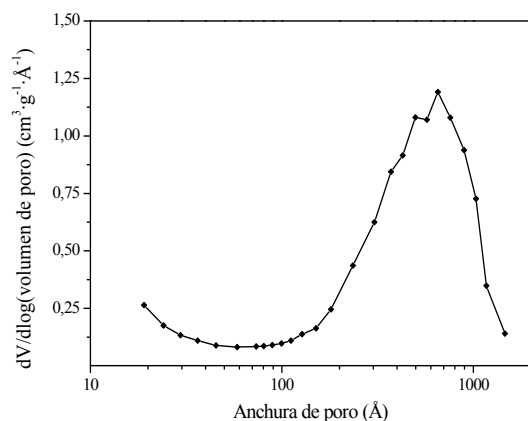


Figura 9-38. Distribución de tamaño de poro del xerogel final de carbón según la porosimetría de nitrógeno.

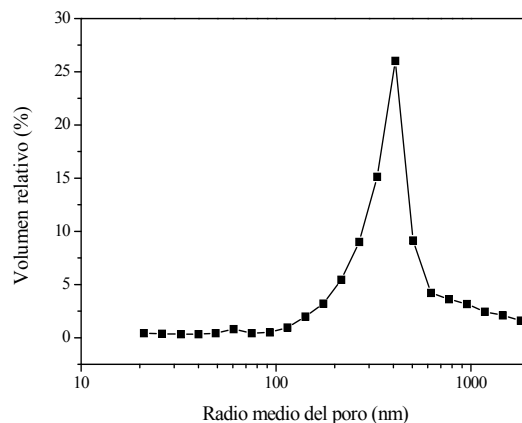


Figura 9-39. Distribución de tamaño de poro del xerogel final de carbón según la porosimetría de intrusión de mercurio.

Los resultados proporcionados por la porosimetría de mercurio además determinan una porosidad de 84 % y una densidad de $0.39 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

El análisis FTIR del material final muestra que su superficie química es muy similar a la del aerogel (Figura 9-7) y los picos del espectro son coincidentes, salvo la banda entre 1380 y 1470 cm^{-1} que es mucho más pronunciada. Esta banda corresponde a la superposición de varios grupos funcionales: estructuras carboxílicas y carbonatos, y a las vibraciones superficiales de grupos hidroxílicos [59], sugiriendo que el tratamiento

de activación con O_2 diluido introduce grupos oxigenados sobre la superficie del material.

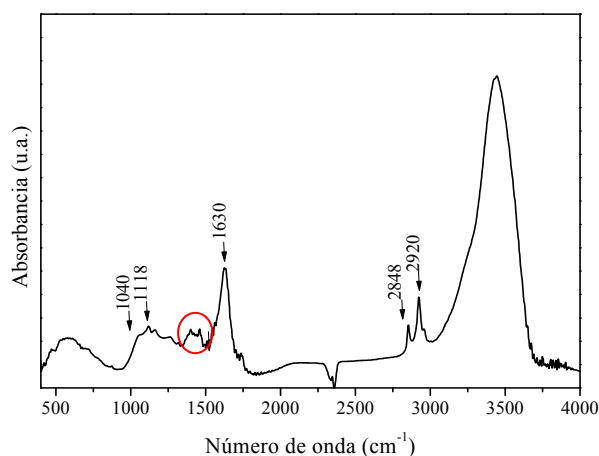


Figura 9-40. Análisis FTIR del xerogel final de carbón.

ii. Influencia del pH sobre q_e .

A pesar de que el pH de la disolución de colorante no desempeña un papel crítico en la adsorción de colorantes sobre el xerogel final, se observa en la Figura 9-41 a que conforme aumenta el pH, lo hace q_{MB} (un aumento del 7% al pasar de pH=3 a pH=9). Por tanto, se elige pH=9 como el pH que maximiza la capacidad de adsorción en el intervalo analizado. Sin embargo, la adsorción de OII se ve favorecida a pH ácidos.

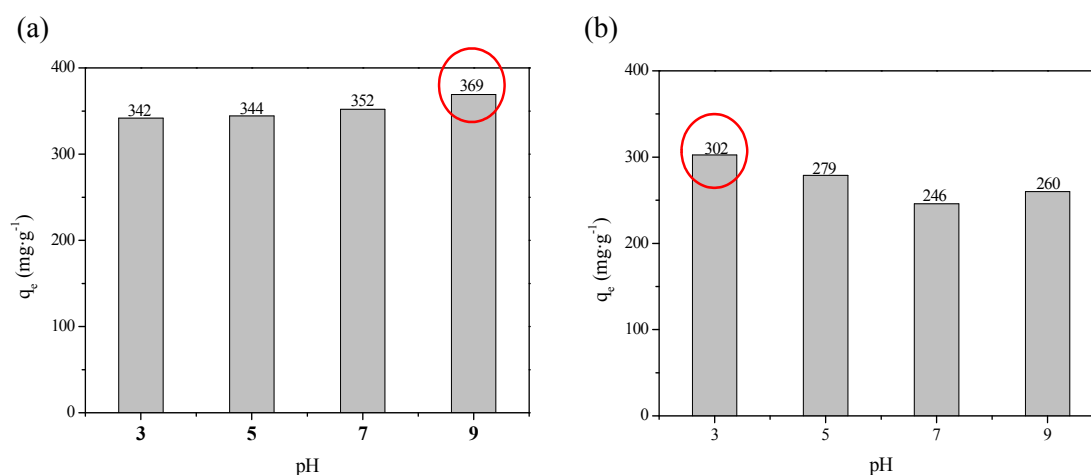


Figura 9-41. Influencia del pH sobre la adsorción de (a) MB y (b) OII sobre xerogel final ($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$; $C_0=200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $w=0.01\text{ g}$).

iii. Influencia de la temperatura sobre q_e : isotermas de adsorción.

Es posible estudiar la influencia de la temperatura sobre q_e a través del estudio de las isotermas de equilibrio de adsorción. La Figura 9-42 a muestra que las isotermas de

adsorción de MB describen un sistema endotérmico, mientras que el sistema OII-xerogel final es exotérmico (Figura 9-42 (b)).

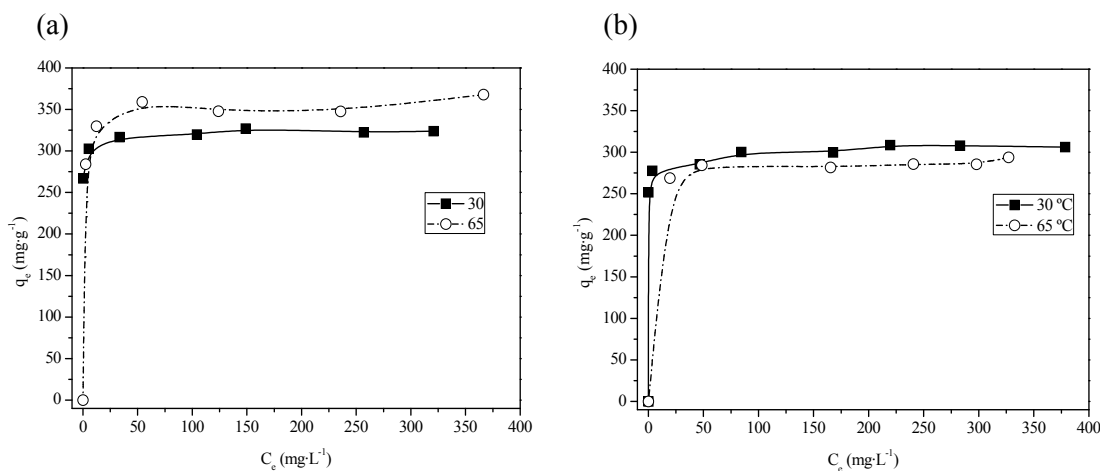


Figura 9-42. Isotermas de adsorción sobre xerogel final de (a) MB y (b) OII ($C_0 = 500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Se modelan las isotermas empleando las ecuaciones de Langmuir, Freundlich y Sips (Tabla 9-18). Los tres modelos ensayados son capaces de reproducir adecuadamente los datos experimentales.

Tabla 9-18. Parámetros de los modelos de equilibrio: ajuste de las isotermas de adsorción de MB sobre xerogel final.

		MB		OII	
		30 °C	65 °C	30 °C	65 °C
Langmuir	$q_{\text{sat}} (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	319	356	298	289
	$b (\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	29	1.5	157	0.7
	r^2	0.9959	0.9956	0.9879	0.9986
Freundlich	$k_F (\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	285	287	270	255
	n_F	40	24	45	47
	r^2	0.9978	0.9896	0.9984	0.9982

Tabla 9-18. Parámetros de los modelos de equilibrio: ajuste de las isotermas de adsorción de MB sobre xerogel final. (Continuación).

MB	OII
----	-----

		30 °C	65 °C	30 °C	65 °C
Sips	$q_{\text{sat}} (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	338	361	787	287
	$b (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	1064	3	5	0.2
	n	4.0	1.4	29	0.6
	r^2	0.9995	0.9954	0.9980	0.9984

iv. Cinética de adsorción de MB sobre xerogel final.

Resultó necesario comprobar la cinética de adsorción de MB sobre el xerogel final de carbón para poder compararla con la del carbón activado, ya que el objetivo de la síntesis de estos materiales carbonosos mesoporosos fue obtener sólidos con una estructura porosa tal que facilitara la difusión de las moléculas de colorantes, para acelerar la velocidad global del proceso de adsorción.

En primer lugar se comprobó la influencia de la velocidad de agitación (Figura 9-43), observándose cómo a partir de 150 r.p.m. no se obtienen velocidades de adsorción mayores aumentando la velocidad de agitación, y sugiriendo que a partir de esa velocidad de agitación la disolución está perfectamente mezclada de manera que no existen limitaciones a la difusión externa.

Sin embargo, cuanto menor es el tamaño de partícula mayor es la velocidad de adsorción (Figura 9-44). Estos resultados indican que a pesar de que los poros del material son grandes siguen existiendo limitaciones a la difusión interna.

Se comprobó si el dispositivo experimental condicionaba la velocidad de adsorción y se comprobó que el volumen de disolución no afectaba a la misma si se mantenía la relación masa de adsorbente-volumen de disolución (Figura 9-45).

Finalmente, de manera experimental se observa cómo el incremento de la temperatura de trabajo conduce a un aumento de la capacidad de adsorción, que ya se observó en la Figura 9-42 (a). Sin embargo, es difícil comprobar qué ocurre con la velocidad de adsorción mediante el mero estudio de la Figura 9-46.

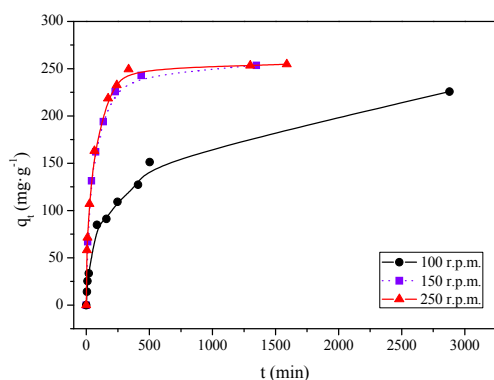


Figura 9-43. Influencia de la velocidad de agitación sobre la velocidad de adsorción de MB sobre xerogel final de carbón ($T=32\text{ }^{\circ}\text{C}$; $C_0=500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $w=0.08\text{ g}$; $d_p=0.355\text{-}0.500\text{ mm}$; $V=100\text{ ml}$).

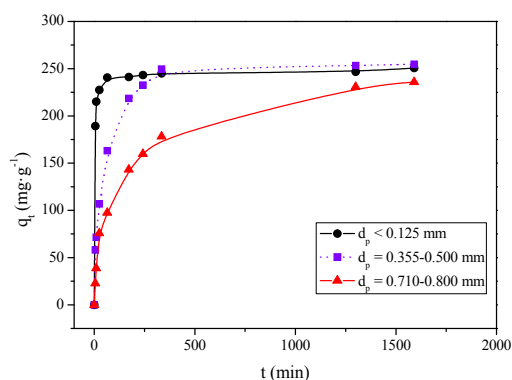


Figura 9-44. Influencia del tamaño de partícula sobre la velocidad de adsorción de MB sobre xerogel final de carbón ($T=32\text{ }^{\circ}\text{C}$; $C_0=500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $w=0.08\text{ g}$; $V=100\text{ ml}$; $N=250\text{ r.p.m.}$).

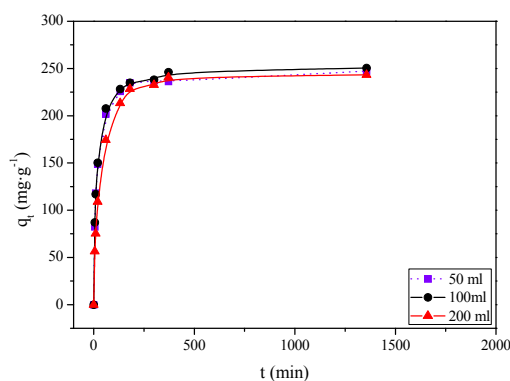


Figura 9-45. Influencia del volumen de disolución sobre la velocidad de adsorción de MB sobre xerogel final de carbón ($T=32\text{ }^{\circ}\text{C}$; $C_0=500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $w/V=0.0008\text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$; $d_p=0.125\text{-}0.300\text{ mm}$; $N=200\text{ r.p.m.}$).

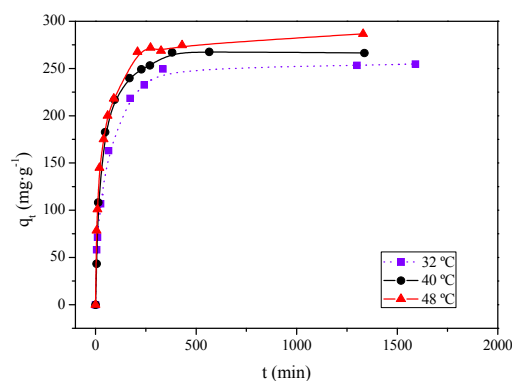


Figura 9-46. Influencia de la temperatura sobre la velocidad de adsorción de MB sobre xerogel final de carbón ($C_0=500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $w=0.08\text{ g}$; $V=100\text{ ml}$; $d_p=0.355\text{-}0.500\text{ mm}$; $N=200\text{ r.p.m.}$).

Se eligió el modelo de pseudo-segundo orden para ajustar los datos experimentales y los coeficientes de correlación confirmaron lo acertado de la elección (Tabla 9-19).

La velocidad de agitación hace aumentar la constante de velocidad k_2 . Sin embargo, el incremento al aumentar desde 100 a 150 r.p.m es del 78 %, mientras que el aumento desde 150 a 250 r.p.m. corresponde a un 30 %: a bajas velocidades de agitación, la cinética de adsorción se ve muy influenciada por ésta.

El tamaño de partícula es la variable que más influencia tiene sobre k_2 : mayor tamaño de partícula, menor constante de velocidad. Sin embargo, ni el volumen de disolución ni la temperatura tienen influencia sobre las constantes de velocidad.

Tabla 9-19. Parámetros del ajuste de los datos experimentales de la adsorción de MB sobre xerogel final al modelo de pseudo-segundo orden.

Variable		k_2 ($\text{g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$)	r^2
N (r.p.m.)	100	2.13E-05	0.9879
	150	9.76E-05	0.9998
	250	1.40E-04	0.9998
d_p (mm)	<125	1.01E-03	0.9999
	0.355-0.500	1.21E-04	0.9998
	0.710-0.800	4.55E-05	0.9968
Volumen de disolución (ml)	50	2.98E-04	0.9999
	100	3.09E-04	1
	200	2.04E-04	0.9999
Temperatura (°C)	32	1.40E-04	0.9998
	40	1.84E-04	0.9997
	48	1.52E-04	0.9998

Las constantes cinéticas observadas en la Tabla 9-19 son en general mayores que las obtenidas para adsorción de este mismo colorante sobre carbón activado, obteniéndose de esta manera la diferencia que se pretendía con la síntesis de un material carbonoso de alta superficie específica y poros grandes.

5. Conclusiones.

Con la síntesis de los xerogeles de carbón se buscan materiales de naturaleza carbonosa y una estructura porosa caracterizada por poros grandes y alta superficie específica. Se optimizaron las variables de síntesis del xerogel estándar (Figura 9-1) con el fin de maximizar la capacidad de adsorción de colorantes.

- La superficie específica y la capacidad de adsorción disminuye al aumentar el pH_0 .
- No se hallaron diferencias entre los materiales sintetizados empleando como catalizadores NaOH, KOH, Na_2CO_3 y K_2CO_3 . Sin embargo, el uso de NH_4OH

produce un material de menor superficie específica y menor capacidad de adsorción.

- No existen diferencias entre los materiales con $\text{pH}_0=6.0$ curados 24-48 ó 72 h.
- El secado en una única etapa produce el colapso de los poros más grandes.
- En cuanto a la pirólisis del xerogel orgánico:
 - No se requiere un control exhaustivo del caudal de N_2
 - El material sin carbonizar presenta baja resistencia mecánica pero una alta capacidad de adsorción debida a la presencia de heteroátomos.
 - La pirólisis a altas temperaturas desarrolla los microporos.
- La molienda previa del sólido antes de los tratamientos de funcionalización hace que éstos sean más efectivos.
- El lavado con HCl por sí solo no mejora las propiedades del xerogel, pero potencia los tratamientos posteriores.
- El tratamiento con HNO_3 hace disminuir la S_{BET} del material y su capacidad de adsorción. Sin embargo, las modificaciones que provoca en la química superficial favorecen la adsorción de colorante.
- El tratamiento con H_2SO_4 hace disminuir S_{BET} y capacidad de adsorción.
- El tratamiento con KOH desarrolla la porosidad del xerogel y su capacidad de adsorción. Sin embargo, el procedimiento experimental es complejo.
- El tratamiento con O_2 desarrolla la S_{BET} y la q_e :
 - Cuanto mayor es la temperatura, mejor es el tratamiento. Sin embargo, a $450\text{ }^\circ\text{C}$ no se pueden emplear concentraciones de O_2 mayores del 5 % ya que se produce la combustión del sólido.
 - Cuanto mayor es el tiempo de tratamiento, mejores resultados ofrece.

La adsorción de colorantes sobre xerogeles de carbón está íntimamente relacionada con la superficie específica del sólido, en mucha mayor medida que con su química superficial, ya que la capacidad de adsorción de MB y OII aumenta al hacerlo la S_{BET} independientemente de cómo se haya producido este aumento.

El xerogel final obtenido es un sólido de alta superficie específica ($948 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) y gran tamaño medio de poro.

La adsorción sobre el xerogel final sintetizado de MB es endotérmica mientras que la de OII es ligeramente exotérmica. Las isothermas pueden ser convenientemente modeladas a través de la ecuación de Sips.

La cinética de adsorción de MB sobre xerogel final, modelada adecuadamente con el modelo de pseudo-segundo orden, es rápida comparada con el carbón activado. No depende de la velocidad de agitación ni de la temperatura. Sin embargo, sí que es función del tamaño de partícula empleado.

6. Bibliografía.

1. Jun, S., y col., *Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure*. Journal of the American Chemical Society, 2000. **122**(43): p. 10712-10713.
2. Figueiredo, J., y col., *Adsorption of dyes on carbon xerogels and templated carbons: influence of surface chemistry*. Adsorption, 2011. **17**(3): p. 431-441.
3. Ryoo, R., y col., *Ordered Mesoporous Carbons*. Advanced Materials, 2001. **13**(9): p. 677-681.
4. Ting, C.-C., y col., *A one-pot route to synthesize highly ordered mesoporous carbons and silicas through organic-inorganic self-assembly of triblock copolymer, sucrose and silica*. Microporous and Mesoporous Materials, 2010. **128**(1-3): p. 1-11.
5. Minchev, C., y col., *Iron oxide modified mesoporous carbons: Physicochemical and catalytic study*. Microporous and Mesoporous Materials, 2005. **81**(1-3): p. 333-341.
6. Taguchi, A. and F. Schüth, *Ordered mesoporous materials in catalysis*. Microporous and Mesoporous Materials, 2005. **77**(1): p. 1-45.
7. Liu, N., y col., *Ferromagnetic Ni decorated ordered mesoporous carbons as magnetically separable adsorbents for methyl orange*. Materials Chemistry and Physics. **In Press, Corrected Proof**.

8. Botas, J.A., y col., *Methane catalytic decomposition over ordered mesoporous carbons: A promising route for hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(18): p. 9788-9794.
9. Li, L., H. Song, and X. Chen, *Pore characteristics and electrochemical performance of ordered mesoporous carbons for electric double-layer capacitors*. Electrochimica Acta, 2006. **51**(26): p. 5715-5720.
10. Pekala, R.W., *Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde*. Journal of Materials Science, 1989. **24**(9): p. 3221-3227.
11. Pekala, R.W. and F.M. Kong, *Resorcinol-formaldehyde aerogels and their carbonized derivatives*. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1989. **197**: p. 113-POLY.
12. Pekala, R.W. and D.W. Schaefer, *Structure of organic aerogels. I. Morphology and scaling*. Macromolecules, 1993. **26**(20): p. 5487-5493.
13. Job, N., y col., *Synthesis optimization of organic xerogels produced from convective air-drying of resorcinol-formaldehyde gels*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **352**(1): p. 24-34.
14. Arbizzani, C., y col., *Cryo- and xerogel carbon supported PtRu for DMFC anodes*. Journal of Power Sources, 2007. **172**(2): p. 578-586.
15. Figueiredo, J.L., y col., *Development of carbon nanotube and carbon xerogel supported catalysts for the electro-oxidation of methanol in fuel cells*. Carbon, 2006. **44**(12): p. 2516-2522.
16. Job, N., y col., *Carbon xerogels as catalyst supports for PEM fuel cell cathode*. Energy Conversion and Management, 2008. **49**(9): p. 2461-2470.
17. Arbizzani, C., y col., *Graphene and carbon nanotube structures supported on mesoporous xerogel carbon as catalysts for oxygen reduction reaction in proton-exchange-membrane fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 2011. **36**(8): p. 5038-5046.
18. Gomes, H.T., y col., *Catalytic properties of carbon materials for wet oxidation of aniline*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **159**(2-3): p. 420-426.
19. Apolinário, Â.C., y col., *Wet air oxidation of nitro-aromatic compounds: Reactivity on single- and multi-component systems and surface chemistry studies with a carbon xerogel*. Applied Catalysis B: Environmental, 2008. **84**(1-2): p. 75-86.
20. Samant, P.V., M.F.R. Pereira, and J.L. Figueiredo, *Mesoporous carbon supported Pt and Pt-Sn catalysts for hydrogenation of cinnamaldehyde*. Catalysis Today, 2005. **102-103**: p. 183-188.

21. Mahata, N., y col., *Selective hydrogenation of cinnamaldehyde to cinnamyl alcohol over mesoporous carbon supported Fe and Zn promoted Pt catalyst*. Applied Catalysis A: General, 2008. **339**(2): p. 159-168.
22. Girgis, B.S., A.A. Attia, and N.A. Fathy, *Potential of nano-carbon xerogels in the remediation of dye-contaminated water discharges*. Desalination, 2011. **265**(1-3): p. 169-176.
23. Carabineiro, S.A.C., y col., *Adsorption of ciprofloxacin on surface-modified carbon materials*. Water Research. **In Press, Corrected Proof**.
24. Job, N., y col., *Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol-gel process*. Carbon, 2004. **42**(3): p. 619-628.
25. Zubizarreta, L., y col., *Tailoring the textural properties of activated carbon xerogels by chemical activation with KOH*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **115**(3): p. 480-490.
26. Job, N., y col., *Synthesis of transition metal-doped carbon xerogels by solubilization of metal salts in resorcinol-formaldehyde aqueous solution*. Carbon, 2004. **42**(15): p. 3217-3227.
27. Léonard, A., y col., *Suitability of convective air drying for the production of porous resorcinol-formaldehyde and carbon xerogels*. Carbon, 2005. **43**(8): p. 1808-1811.
28. Matos, I., y col., *The effect of surfactants on the porosity of carbon xerogels*. Microporous and Mesoporous Materials, 2006. **92**(1-3): p. 38-46.
29. Gomes, H.T., y col., *Carbon nanotubes and xerogels as supports of well-dispersed Pt catalysts for environmental applications*. Applied Catalysis B: Environmental, 2004. **54**(3): p. 175-182.
30. Job, N., y col., *Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials*. Carbon, 2005. **43**(12): p. 2481-2494.
31. Lin, C. and J.A. Ritter, *Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels*. Carbon, 1997. **35**(9): p. 1271-1278.
32. Silva, A.M.T., y col., *Controlling the surface chemistry of carbon xerogels using HNO₃-hydrothermal oxidation*. Carbon, 2009. **47**(7): p. 1670-1679.
33. Mahata, N., y col., *Tuning of texture and surface chemistry of carbon xerogels*. Journal of Colloid and Interface Science, 2008. **324**(1-2): p. 150-155.
34. Gorgulho, H.F., y col., *Synthesis and characterization of nitrogen-doped carbon xerogels*. Carbon, 2009. **47**(8): p. 2032-2039.

35. Samant, P.V., y col., *Carbon xerogel supported Pt and Pt-Ni catalysts for electro-oxidation of methanol in basic medium*. Catalysis Today, 2005. **102-103**: p. 173-176.
36. Lambert, S., y col., *Synthesis of very highly dispersed platinum catalysts supported on carbon xerogels by the strong electrostatic adsorption method*. Journal of Catalysis, 2009. **261**(1): p. 23-33.
37. Yuan, X., y col., *Preparation and characterization of carbon xerogel (CX) and CX-SiO composite as anode material for lithium-ion battery*. Electrochemistry Communications, 2007. **9**(10): p. 2591-2595.
38. Sharma, C.S., y col., *Synthesis of carbon xerogel particles and fractal-like structures*. Chemical Engineering Science, 2009. **64**(7): p. 1536-1543.
39. Job, N., y col., *Towards the production of carbon xerogel monoliths by optimizing convective drying conditions*. Carbon, 2006. **44**(12): p. 2534-2542.
40. Escalona, I.G., y col., *Water desorption from resorcinol-formaldehyde hydrogels and adsorption in the resulting xerogels*. Microporous and Mesoporous Materials, 2009. **117**(1-2): p. 61-66.
41. Zubizarreta, L., y col., *Microwave drying as an effective method to obtain porous carbon xerogels*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**(33): p. 4024-4026.
42. Oh, S.Y., y col., *Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy*. Carbohydrate Research, 2005. **340**(15): p. 2376-2391.
43. Grzyb, B., y col., *Functionalisation and chemical characterisation of cellulose-derived carbon aerogels*. Carbon, 2010. **48**(8): p. 2297-2307.
44. Hu, H., y col., *Activated carbon based selective purification of medical grade NO starting from arc discharge method*. Carbon, 2011. **49**(7): p. 2197-2205.
45. ShamsiJazeyi, H. and T. Kaghazchi, *Investigation of nitric acid treatment of activated carbon for enhanced aqueous mercury removal*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2010. **16**(5): p. 852-858.
46. Park, S.H., y col., *Surface and Bulk Measurements of Metals Deposited on Activated Carbon*. Chemistry of Materials, 1997. **9**(1): p. 176-183.
47. Morales-Torres, S., y col., *Design of low-temperature Pt-carbon combustion catalysts for VOC's treatments*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **183**(1-3): p. 814-822.
48. Fairén-Jiménez, D., F. Carrasco-Marín, and C. Moreno-Castilla, *Porosity and surface area of monolithic carbon aerogels prepared using alkaline carbonates and organic acids as polymerization catalysts*. Carbon, 2006. **44**(11): p. 2301-2307.

49. Calvo, E.G., y col., *Fast microwave-assisted synthesis of tailored mesoporous carbon xerogels*. Journal of Colloid and Interface Science, 2011. **357**(2): p. 541-547.
50. Yamamoto, T., y col., *Effect of drying method on mesoporosity of resorcinol-formaldehyde drygel and carbon gel*. Drying Technology, 2001. **19**(7): p. 1319-1333.
51. Kraiwattanawong, K., H. Tamon, and P. Praserttham, *Influence of solvent species used in solvent exchange for preparation of mesoporous carbon xerogels from resorcinol and formaldehyde via subcritical drying*. Microporous and Mesoporous Materials, 2011. **138**(1-3): p. 8-16.
52. Contreras, M.S., y col., *A comparison of physical activation of carbon xerogels with carbon dioxide with chemical activation using hydroxides*. Carbon, 2010. **48**(11): p. 3157-3168.
53. Ubago-Pérez, R., y col., *Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones*. Microporous and Mesoporous Materials, 2006. **92**(1-3): p. 64-70.
54. Kawano, T., y col., *Preparation of activated carbon from petroleum coke by KOH chemical activation for adsorption heat pump*. Applied Thermal Engineering, 2008. **28**(8-9): p. 865-871.
55. Wu, F.-C., y col., *Preparation of activated carbons from unburnt coal in bottom ash with KOH activation for liquid-phase adsorption*. Journal of Environmental Management, 2010. **91**(5): p. 1097-1102.
56. Wu, F.-C., y col., *Preparation of novel activated carbons from H₂SO₄-Pretreated corncob hulls with KOH activation for quick adsorption of dye and 4-chlorophenol*. Journal of Environmental Management, 2011. **92**(3): p. 708-713.
57. Basta, A.H., y col., *2-Steps KOH activation of rice straw: An efficient method for preparing high-performance activated carbons*. Bioresource Technology, 2009. **100**(17): p. 3941-3947.
58. Washburn, E.W., *Note on a Method of Determining the Distribution of Pore Sizes in a Porous Material*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1921. **7**(4): p. 115-116.
59. Biniak, S., y col., *The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups*. Carbon, 1997. **35**(12): p. 1799-1810.

10. Conclusiones.

A lo largo de esta memoria se ha descrito el uso como adsorbentes de MB y OII de sólidos de diferente naturaleza ya que la adsorción ha demostrado ser una técnica viable para el tratamiento de efluentes acuosos coloreados.

La Figura 10-1 compara las capacidades de adsorción de MB y OII sobre todos los sólidos ensayados, empleando las condiciones óptimas en cada caso, y su superficie específica.

En general se puede concluir que los materiales carbonosos son adsorbentes muy versátiles ya que las principales fuerzas que se establecen entre la superficie carbonosa y los colorantes ensayados son de naturaleza hidrófoba, permitiéndoles adsorber tanto colorantes aniónicos como catiónicos. Además existe una íntima relación entre la capacidad de adsorción y la superficie específica.

Las principales interacciones que se establecen entre las arcillas y las moléculas de MB y OII son electrostáticas, de manera que las arcillas catiónicas adsorben el colorante catiónico y las arcillas aniónicas, en este trabajo hidrotalcitas, adsorben el colorante catiónico principalmente. Por tanto, la relación entre la capacidad de adsorción y la superficie específica no es en este caso tan directa.

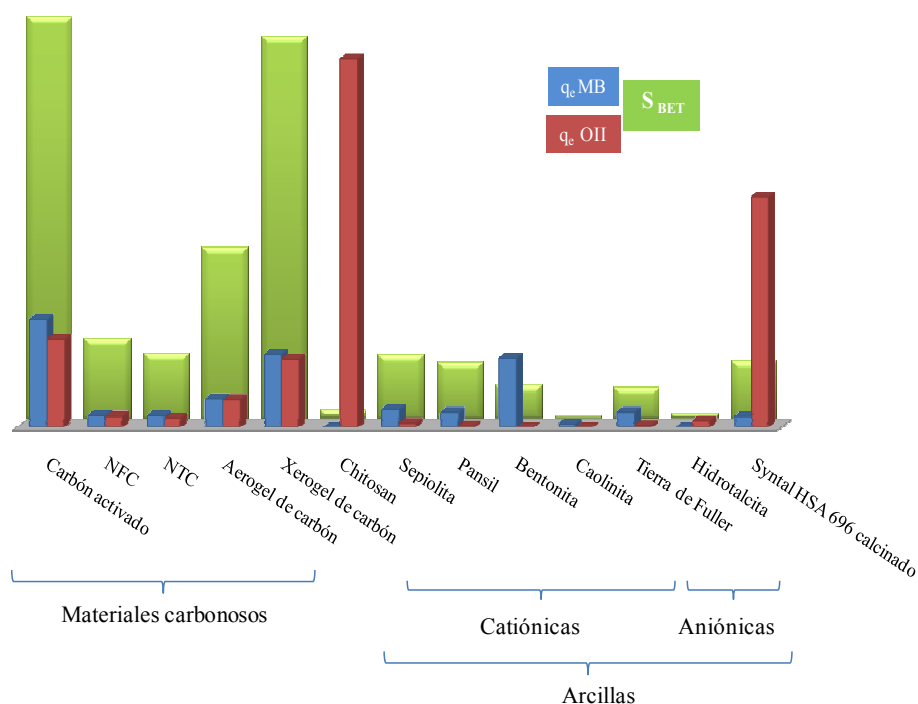


Figura 10-1. Comparación de los adsorbentes ensayados.

A continuación se presentan las conclusiones más relevantes concernientes a todos y cada uno de los sólidos ensayados.

El **carbón activado** F-400 (Calgon) es capaz de adsorber tanto MB como OII. Sin embargo, la q_e de MB es ligeramente superior a la presentada por el OII; lo que es justificable en función su carácter básico. El pH al cual se maximiza la capacidad de adsorción del carbón activado para MB es 7 y para OII es 3.

Con ambos colorantes como adsorbato se obtuvieron isothermas tipo L, indicando una alta afinidad del adsorbente por los colorantes. Se puede emplear la ecuación de Langmuir para describir los datos experimentales de equilibrio.

Termodinámicamente, el proceso se caracteriza por ser endotérmico y espontáneo, donde la naturaleza de las interacciones entre los adsorbatos y la superficie del adsorbente es fundamentalmente química (quimisorción)

El tiempo de equilibrio de los procesos de adsorción de ambos colorantes sobre carbón activado es ser superior a 15 días. La variable fundamental que condiciona la velocidad del proceso es el tamaño de partícula de adsorbente. El modelo cinético de pseudo-segundo orden reproduce adecuadamente los datos experimentales.

Las **nanofibras de carbón** son adsorbentes de los colorantes MB y OII, siendo la q_e de éste último mayor que la q_e del colorante catiónico ($q_{e\text{ CNF+OII}} > q_{e\text{ CNF+MB}}$). Las isothermas de equilibrio, en las cuales el efecto de la temperatura es pequeño, ajustan adecuadamente a los modelos de Toth y Sips. El tiempo de equilibrio es inferior a 200 minutos.

Los experimentos de adsorción realizados sobre **nanotubos de carbón** revelan que se trata de procesos de adsorción que requieren tiempos de equilibrio inferiores a 200 minutos. Las capacidades de adsorción en el equilibrio son mayores para el OII que para el MB, tratándose de procesos exotérmicos y favorables. Los tratamientos ensayados de activación de los nanotubos de carbón no tienen ningún efecto positivo sobre la capacidad de adsorción de los colorantes.

La capacidad de adsorción de MB del **chitosan** es mucho menor que la de OII, siendo en ambos casos una función muy acentuada del pH. A pH ácido, los grupos amino del chitosán se protonan confiriendo al biopolímero estructura de poli-cación, lo que le otorga una altísima afinidad por el OII, que se encuentra en estado aniónico en todo el intervalo de pH ensayado. Con el fin de mantener el pH en el valor deseado se recurrió a emplear una disolución tampón citrato-fosfato. Esto logra que se maximice la capacidad de adsorción de OII, alcanzándose capacidades en torno a $1600\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. NO

obstante, se produce un efecto de adsorción competitiva entre el citrato y el OII, que se evidencia a través de isothermas de adsorción tipo S, reproducidas adecuadamente al modelo de Sips.

La capacidad de adsorción de ambos colorantes sobre **sepiolita y Pansil** es mucho mayor para MB que para OII. El equilibrio de adsorción de MB es favorable sobre los dos adsorbentes, y ambos sistemas son adecuadamente descritos por la ecuación de Sips. La adsorción de MB sobre sepiolita es un proceso endotérmico y sobre Pansil exotérmico. El tiempo de equilibrio para la adsorción de MB sobre sepiolita se fijó en 24 horas y sobre Pansil en 200 minutos. La difusión interna es la etapa controlante de la velocidad. El mecanismo de adsorción propuesto consiste en dos etapas cinéticas: la fase I corresponde a la adsorción sobre la superficie externa, incluyendo los macro- y los mesoporos, y la fase II corresponde a la difusión en los microporos, la verdadera difusión interna.

La **bentonita** adsorbe MB pero no OII, lo que sugiere que las fuerzas que provocan la adsorción son de naturaleza electrostática. No se obtiene una influencia clara de la temperatura sobre q_e en el intervalo de temperaturas estudiado, lo que indica bajos calores de adsorción motivados por fuerzas de naturaleza física.

La capacidad de adsorción de MB sobre **tierra de Fuller** es mayor que la de OII. Las isothermas de adsorción de MB muestran un sistema endotérmico con alta afinidad del sólido por el adsorbato (isoterma tipo L). El modelo de Langmuir reproduce adecuadamente los datos experimentales de equilibrio de este sistema en el caso de que se haya completado la monocapa.

La **caolinita** presenta bajas capacidades de adsorción de colorantes, siendo menor la de OII que la de MB, debido a su pequeña carga neta y su baja área superficial. Hidrotalcita y Syntal HSA 696.

El **Syntal HSA 696** presenta capacidades de adsorción de ambos colorantes mayores que la **hidrotalcita**, siendo $q_{e, OII} > q_{e, MB}$ para ambos sólidos. El tratamiento de calcinación del Syntal HSA 696 a 450 °C desarrolla el área superficial de éste hasta 137 m²·g⁻¹ al provocar la salida de los aniones carbonato interlaminares colapsándose la estructura. Al sumergir el material calcinado en una disolución de OII, la hidrotalcita recupera su estructura, lo que sugiere que está empleando la molécula de OII como anión interlaminar. De esta manera, la capacidad de adsorción de OII del Syntal HSA 696 aumenta desde valores de 125 mg·g⁻¹ a capacidades superiores a 800 mg·g⁻¹.

Tanto el **aerogel** como los **xerogeles de carbón** adsorben MB y OII. El estudio de las variables de síntesis de los xerogeles demuestra que todas aquellas modificaciones

que produzcan un incremento del área superficial, conllevan un aumento de la capacidad de adsorción de ambos colorantes. Los tratamientos de funcionalización con ácidos destruyen parte de la estructura porosa del material, reduciendo la capacidad de adsorción de ambos colorantes. Sin embargo, los tratamientos con KOH y con O₂ diluido desarrollan el volumen de microporos, lo que se traduce en un incremento de área específica y capacidad de adsorción. Los datos cinéticos de adsorción de MB sobre xerogel de carbón demuestran que ésta es más rápida que la adsorción del mismo colorante sobre carbón activado.

Por tanto, la elección de un adsorbente para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes viene determinada por el adsorbato principalmente. Si se trata de una mezcla de adsorbatos de diferente carácter iónico lo más recomendable es emplear un adsorbente carbonoso. Sin embargo, si se trata de colorante catiónico se puede elegir una arcilla catiónica; y una arcilla aniónica o quitosan en el caso de que el colorante fuese aniónico.

11. Anexos.

1. Anexo 1: Carbón activado.

Tabla 11-1. Datos cinéticos de la adsorción de MB sobre C.A. en función del pH a T=30 °C.

Tiempo (min)	q_t (mg·g ⁻¹)			
	pH=3	pH=5	pH=7	pH=9
0	0	0	0	0
57	55	66	82	67
222	113	136	134	112
1216	260	214	232	204
1339	243	220	230	204
1439	240	225	237	209
2664	267	279	286	260
2803	263	275	288	261
4104	288	310	326	297
4227	286	303	326	288
4345	290	307	334	303
5518	304	322	351	315
5601	302	322	347	314
5665	303	328	348	317
9864	343	371	398	375
11304	353	381	406	403
11499	350	390	408	403
12807	360	394	419	405
12992	372	396	426	410
14174	373	398	425	414
15388	380	407	435	414

Tabla 11-2. Datos cinéticos de la adsorción de OH sobre C.A. en función del pH T=30 °C.

Tiempo (min)	q_t (mg·g ⁻¹)			
	pH=3	pH=5	pH=7	pH=9
0	0	0	0	0
26	42	45	58	72
2932	366	308	316	298
11282	399	349	336	307
32522	388	360	347	297

Tabla 11-3. Datos cinéticos de la adsorción de MB sobre C.A. en función de la masa de adsorbente
T=30 °C y pH=7.

Tiempo (min)	q_t (mg·g ⁻¹)					Tiempo (min)	q_t (mg·g ⁻¹)			
	0.05 g	0.1 g	0.15 g	0.18 g	0.20 g		0.25 g	0.30 g	0.35 g	0.40 g
0	0	0	97	0	0	0	0	0	0	0
25	88	91	133	97	94	25	84	85	85	84
56	157	114	323	118	124	52	114	112	111	119
1148	299	292	334	287	287	126	157	154	151	150
1380	397	305	379	302	302	166	177	172	168	164
2640	488	358	268	347	341	205	195	184	177	175
4140	546	386	275	379	362	1330	296	280	262	232
4540	557	395	282	385	368	1405	299	289	263	232
5509	568	406	436	394	374	1513	305	290	265	232
5663	568	408	461	397	380	2781	337	308	269	232
9766	579	421	470	424	408	2940	341	309	269	232

**Tabla 11-4. Datos cinéticos de la adsorción de MB sobre C.A. en función de la masa de adsorbente
T=30 °C y pH=7. (Continuación).**

Tiempo (min)	q_t (mg·g ⁻¹)					Tiempo (min)	q_t (mg·g ⁻¹)			
	0.05 g	0.1 g	0.15 g	0.18 g	0.20 g		0.25 g	0.30 g	0.35 g	0.40 g
10003	579	437	482	429	410	4244	354	314	269	232
11284	588	435	477	434	414	4429	355	314	269	232
12689	568	433	487	442	424	8705	368	315	269	232
14199		456	495		435	9993	370	315		232
14238		462	496		435	11477	371	315		232
17031		475	526		457	12977	371	315		232
18476		503	512		456	12991	371	315		232
20109		502	511		451	15741	372	314		232
21380		482	513		454	17259	372			
22789		498			454	18657	372			

**Tabla 11-5. Datos cinéticos de la adsorción de MB sobre C.A. en función de la masa de adsorbente
T=40 °C y pH=7.**

Tiempo (min)	q_t (mg·g ⁻¹)								
	0.045 g	0.107 g	0.150 g	0.184 g	0.199 g	0.221 g	0.240 g	0.262 g	0.307 g
0	0	0	9	0	0	0	0	0	0
124	206	179	137	145	196	204	198	175	177
200	341	296	220	315	317	317	327	350	299
3000	371	316	234	346	368	336	373	405	352
8640	395	320	237	375	423	366	447	472	397
14400	416	332	246	387	471	382	481	484	405
20160	480	340	252	393	496	398	492	484	407
30240	492	373	275	407	518	423	506	485	407
50400					544	467	519	485	407
93600					584	524	533		

**Tabla 11-6. Datos cinéticos de la adsorción de OII sobre C.A. en función de la masa de adsorbente
T=30 °C y pH=3.**

Tiempo (min)	q_t (mg·g ⁻¹)									
	0.0546 g	0.0839 g	0.1012 g	0.1504 g	0.1817 g	0.2024 g	0.2255 g	0.2528 g	0.30 g	0.3508 g
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
975	238	259	269	275	269	269	271	255	275	154
1170	268	289	287	301	241	278	292	248	285	212
2400	317	339	334	333	324	363	337	321	332	280
2775	361	365	364	337	350	341	340	341	335	297
3840	386	347	368	373	358	352	354	349	349	312
4260	369	349	351	358	352	350	354	350	351	315
9950	391	372	370	373	372	367	373	372	369	336
11350	389	376	371	396	372	373	378	374	372	338
18525	395	372	371	395	389	375	381	374	374	339
19089	390	375	370	383	388	379	384	375	376	343

**Tabla 11-7. Datos cinéticos de la adsorción de OII sobre C.A. en función de la masa de adsorbente
T=40 °C y pH=3.**

Tiempo (min)	q_t (mg·g ⁻¹)								
	0,0865 g	0,1066 g	0,1447 g	0,1802 g	0,1991 g	0,2193 g	0,2536 g	0,3065 g	0,3480 g
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
150	262	262	257	229	239	214	211	203	200
360	340	309	311	289	307	277	267	253	248
1305	425	415	409	377	403	362	350	328	319
2295	483	475	429	412	436	396	381	358	347
3280	498	489	468	432	454	414	392	366	356

Tabla 11-8. Parámetros cinéticos de la adsorción de MB sobre C.A. a T=30 °C.

W (g)	$q_{e,exp}$ (mg·g ⁻¹)	Bangham			Chien Clayton		
		k_r (mg·g ⁻¹ ·min ^{-1/m})	m	r ²	a (mg·g ⁻¹)	α (g ⁻¹ ·mg ⁻¹)	r ²
0.05	590	35.02	3.062	0.9753	86.73	1.054E-03	0.9535
0.1	500	45.54	4.049	0.9704	59.74	2.401E-03	0.9935
0.15	514	52.98	4.254	0.9706	64.34	2.159E-03	0.998
0.18	477	46.58	4.075	0.9834	60.80	1.893E-03	0.9974
0.2	431	28.33	3.095	0.9759	59.77	1.686E-03	0.9976
0.25	372	23.30	2.516	0.999	54.69	2.977E-03	0.9981
0.3	314	39.20	3.662	0.9755	50.10	3.801E-03	0.9965
0.35	269	43.34	4.055	0.9608	42.30	4.982E-03	0.9983
0.4	232	42.77	4.011	0.926	42.43	6.894E-03	0.9976

Tabla 11-8. Parámetros cinéticos de la adsorción de MB sobre C.A. a T=30 °C.(Continuación).

W (g)	$q_{e,exp}$ (mg·g ⁻¹)	1 ^{er} orden			2° orden		
		k_1 (min ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg·g ⁻¹)	r ²	$q_{e,cal}$ (mg·g ⁻¹)	k_2 (g·min ⁻¹ ·L ⁻¹)	r ²
0.05	590	6.909E-04	504	0.9926	613	3.07E-06	0.9535
0.1	500	1.152E-04	200	0.9327	496	2.02E-06	0.9935
0.15	514	2.073E-04	284	0.9105	518	2.7E-06	0.998
0.18	477	1.382E-04	190	0.9743	476	2.58E-06	0.9974
0.2	431	2.303E-04	244	0.979	430	4.91E-06	0.9976
0.25	372	2.533E-03	302	0.9939	374	1.17E-05	0.9981
0.3	314	3.915E-03	272	0.9273	320	2.45E-05	0.9965
0.35	269	4.836E-03	225	0.9293	279	3.86E-05	0.9983
0.4	232	6.218E-03	187	0.9337	243	6.15E-05	0.9976

Tabla 11-9. Parámetros cinéticos de la adsorción de MB sobre C.A. a T=40 °C.

W (g)	$q_{e,exp}$ ($mg \cdot g^{-1}$)	Bangham			Chien Clayton		
		k_r ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/m}$)	m	r^2	a ($mg \cdot g^{-1}$)	α ($g^{-1} \cdot mg^{-1}$)	r^2
0.045	492	107.62	6.752	0.952	48.78	1.256E-02	0.9599
0.107	375	12.22	5.365	0.9689	30.46	1.824E-01	0.9121
0.15	470	58.75	4.527	0.9868	55.80	3.023E-03	0.9963
0.184	407	37.63	3.500	0.9664	27.83	2.693E+00	0.9947
0.199	585	74.47	4.963	0.9966	62.35	2.028E-03	0.9949
0.221	525	93.86	6.094	0.9699	44.95	1.229E-02	0.8989
0.24	533	75.09	4.924	0.9932	59.60	3.757E-03	0.9909
0.262	585	67.17	4.630	0.9504	70.15	1.503E-03	0.9962
0.307	407	62.50	4.593	0.9973	52.37	4.711E-03	0.9978

Tabla 11-9. Parámetros cinéticos de la adsorción de MB sobre C.A. a T=40 °C.(Continuación)

W (g)	$q_{e,exp}$ ($mg \cdot g^{-1}$)	1 ^{er} orden			2 ^o orden		
		k_1 (min^{-1})	$q_{e,cal}$ ($mg \cdot g^{-1}$)	r^2	$q_{e,cal}$ ($mg \cdot g^{-1}$)	k_2 ($g \cdot min^{-1} \cdot L^{-1}$)	r^2
0.045	492	9.212E-04	400	0.8606	496	1.83E-06	0.992
0.107	375	1.152E-03	295	0.8923	368	3.84E-06	0.995
0.15	470	2.303E-04	306	0.663	473	3.24E-06	0.9979
0.184	407	6.909E-04	295	0.8497	406	6.22E-06	0.9992
0.199	585	6.909E-05	275	0.9875	584	8.18E-07	0.997
0.221	525	2.303E-05	209	0.9679	519	6.59E-07	0.9906
0.24	533	1.152E-04	223	0.9942	535	1.71E-06	0.9995
0.262	585	4.606E-04	288	0.9859	488	7.36E-06	0.9999
0.307	407	2.303E-04	174	0.9869	410	1E-05	0.9999

Tabla 11-10. Parámetros cinéticos de la adsorción de OII sobre C.A. a T=30 °C.

W (g)	$q_{e,exp}$ (mg·g ⁻¹)	Bangham			Chien Clayton		
		k_r (mg·g ⁻¹ ·min ^{-1/m})	m	r ²	a (mg·g ⁻¹)	α (g ⁻¹ ·mg ⁻¹)	r ²
0.0546	395	22.80	2.907	0.9545	103.86	1.009E-04	0.968
0.0839	376	39.01	3.587	0.948	91.47	2.018E-04	0.9737
0.1012	371	44.36	3.805	0.9754	75.32	5.031E-04	0.9656
0.1504	396	73.65	5.417	0.9557	55.96	3.111E-03	0.9287
0.1817	390	12.13	2.363	0.9987	104.06	8.762E-05	0.9586
0.2024	380	24.89	2.917	0.9925	108.26	1.086E-04	0.9899
0.2255	384	12.04	4.721	0.9763	59.87	1.745E-03	0.9774
0.2528	374	18.51	2.724	0.9994	90.21	1.554E-04	0.9589
0.3	376	65.06	4.778	1	54.39	3.115E-03	0.9815
0.3508	376	3.73	1.801	0.9113	124.06	3.249E-05	0.9519

Tabla 11-10. Parámetros cinéticos de la adsorción de OII sobre C.A. a T=30 °C. (Continuación).

W (g)	$q_{e,exp}$ (mg·g ⁻¹)	1 ^{er} orden			2 ^o orden		
		k_1 (min ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg·g ⁻¹)	r ²	$q_{e,cal}$ (mg·g ⁻¹)	k_2 (min ⁻¹ ·L ⁻¹)	r ²
0.0541	395	9.212E-04	396	0.9997	400	5.41E-06	0.9994
0.0839	376	9.212E-04	324	0.9703	385	7.99E-06	0.9997
0.1012	371	9.212E-04	304	0.9506	370	1.34E-05	0.9997
0.1504	396	1.152E-03	396	0.9999	396	7.58E-06	0.9988
0.1817	390	6.909E-04	273	0.9333	399	4.27E-06	0.9995
0.2024	380	1.287E-03	401	0.9948	384	7.46E-06	0.9998
0.2255	384	1.230E-03	392	0.9995	391	6.13E-06	1
0.2528	374	8.130E-04	330	0.975	385	5.78E-06	0.9998
0.3	376	2.925E-04	103	0.9718	383	6.9E-06	1
0.3508	376	5.596E-04	361	0.9852	356	3.86E-06	0.9989

Tabla 11-11. Parámetros cinéticos de la adsorción de OII sobre C.A. a T=40 °C.

W (g)	$q_{e,exp}$ ($mg \cdot g^{-1}$)	Bangham			Chien Clayton		
		k_r ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/m}$)	m	r^2	a ($mg \cdot g^{-1}$)	α ($g^{-1} \cdot mg^{-1}$)	r^2
0.0865	500	90.97	4.619	0.9869	76.78	2.766E-03	0.995
0.1066	489	86.22	4.558	0.9978	78.17	2.151E-03	0.9869
0.1447	467	98.63	5.160	0.9878	67.23	4.463E-03	0.9939
0.1802	432	84.29	4.878	0.9905	65.23	3.635E-03	0.9983
0.1991	470	98.95	5.176	0.9935	67.41	4.081E-03	0.9946
0.2193	430	65.33	4.163	0.9893	65.30	2.831E-03	0.9984
0.2536	400	72.31	4.598	0.9916	60.29	3.807E-03	0.9956
0.3065	367	67.64	4.521	0.9959	57.09	4.101E-03	0.9997
0.348	360	68.82	4.655	0.9953	50.02	8.447E-03	0.9907

Tabla 11-11. Parámetros cinéticos de la adsorción de OII sobre C.A. a T=40 °C. (Continuación)

W (g)	$q_{e,exp}$ ($mg \cdot g^{-1}$)	1 ^{er} orden			2 ^o orden		
		k_1 (min^{-1})	$q_{e,cal}$ ($mg \cdot g^{-1}$)	r^2	$q_{e,cal}$ ($mg \cdot g^{-1}$)	k_2 ($g \cdot min^{-1} \cdot L^{-1}$)	r^2
0.0865	500	2.994E-03	451	0.9294	524	9.35E-06	0.998
0.1066	489	1.152E-03	345	0.8768	518	8.6E-06	0.9975
0.1447	467	1.382E-03	324	0.8893	471	1.7E-05	0.995
0.1802	432	2.994E-03	394	0.9077	439	1.79E-05	0.9962
0.1991	470	6.909E-04	204	0.9961	476	1.1E-05	0.9992
0.2193	430	1.152E-03	307	0.8762	336	1.9E-05	0.9988
0.2536	400	2.994E-03	358	0.9136	412	1.32E-05	0.9994
0.3065	367	3.224E-03	325	0.9077	384	1.5E-05	0.9994
0.348	360	1.152E-03	178	0.999	372	1.59E-05	0.9994

2. Anexo 2: Funciones de error.

Desviación estándar (DS, %), definida por la siguiente ecuación:

Ecuación 11-1

$$DS = \sqrt{\frac{\sum [(q_{exp} - q_{cal})/q_{exp}]^2}{n - 1}} \times 100$$

En la Ecuación 11-1 los subíndices *exp* y *cal* se refieren a los datos experimentales y calculados a través del modelo respectivamente, y *n* el número de datos experimentales.

La suma de los cuadrados de las diferencias entre los datos experimentales y calculados es una función de error habitual pero presenta un gran inconveniente. Los parámetros calculados de las isotermas obtenidos empleando esta función de error proporcionan mejor ajuste a los valores más altos de concentraciones de equilibrio. Esto es debido a que la suma de los cuadrados de los errores aumenta conforme lo hace la concentración.

Ecuación 11-2

$$SSE = \sqrt{\sum [(q_{exp} - q_{cal})]^2}$$

La función de error relativo media (ARE, %) minimiza la distribución fraccional de error a lo largo de todo el intervalo de concentraciones:

Ecuación 11-3

$$ARE = \frac{100}{n} \frac{\sum |q_{exp} - q_{cal}|}{q_{exp}}$$

Con la intención de comparar modelos con distinto número de parámetros, la función híbrida de error (HYBRID, %) también se calcula:

Ecuación 11-4

$$HYBRID = \frac{100}{n - p} \frac{\sum (q_{exp} - q_{cal})^2}{q_{exp}}$$

Siendo *p* el número de parámetros del modelo.

3. Anexo 3: Sepiolitas.

Tabla 11-12. Parámetros de error de los ajustes de los datos de adsorción de MB sobre sepiolita y pansil a los modelos de equilibrio.

Material	T (°C)	Langmuir				
		r^2	SD (%)	SSE	ARE (%)	HYBRID (%)
Sepiolita	30	0.9733	6.1	160.7	4.2	6.1
	40	0.7549	6.2	285.1	6.6	6.2
	65	0.9680	15.8	896.2	7.3	15.8
Pansil	30	0.9908	3.4	33.6	2.6	8.4
	40	0.9869	4.7	67.2	4.0	16.5
	65	0.8157	9.7	312.5	7.5	66.6

Tabla 11-13. Parámetros de error de los ajustes de los datos de adsorción de MB sobre sepiolita y pansil a los modelos de equilibrio. (Continuación).

Material	T (°C)	Freundlich				
		r^2	SD (%)	SSE	ARE (%)	HYBRID (%)
Sepiolita	30	0.9733	4.5	117.6	3.7	15.6
	40	0.7549	4.2	116.8	3.7	20.0
	65	0.9679	6.7	225.5	4.8	29.6
Pansil	30	0.9873	4.4	59.3	3.7	14.3
	40	0.9823	7.1	196.2	5.7	42.6
	65	0.9428	3.8	74.3	3.4	12.7

Tabla 11-14. Parámetros de error de los ajustes de los datos de adsorción de MB sobre sepiolita y pansil a los modelos de equilibrio. (Continuación).

Material	T (°C)	Sips				
		r^2	SD (%)	SSE	ARE (%)	HYBRID (%)
Sepiolita	30	0.9905	3.2	57.1	2.7	8.6
	40	0.9851	3.9	88.5	3.6	18.6
	65	0.9891	3.6	82.7	2.6	10.6
Pansil	30	0.9909	1.6	7.3	1.3	2.1
	40	0.9951	3.3	40.9	3.1	10.5

65	0.9927	3.2	42.0	2.7	9.2
----	--------	-----	------	-----	-----

4. Anexo 4: Arcillas laminares.

Tabla 11-15. Funciones de error de los ajustes de las isotermas de MB sobre bentonita.

		30 °C	40 °C	65 °C
Langmuir	r²	0.9670	0.9762	0.9820
	DS (%)	5.7	5.2	4.6
	HYBRID (%)	92	88	69
Freundlich	r²	0.9857	0.9852	0.9806
	DS (%)	4	4	4
	HYBRID (%)	38	57	41
Sips	r²	0.9946	0.9935	0.9904
	DS (%)	2	3	2
	HYBRID (%)	15	27	21
Redlich-Peterson	r²	0.9901	0.9907	0.9877
	DS (%)	3	4	3
	HYBRID (%)	35	65	41

Tabla 11-16. Funciones de error de los ajustes de las isotermas de MB sobre tierra de Fuller.

		30 °C	40 °C	65 °C
Langmuir	r²	0.9964	0.9765	0.9404
	DS (%)	2	14	9
	HYBRID (%)	2	128	69
Freundlich	r²	0.9890	0.8519	0.9946
	DS (%)	3	10	2
	HYBRID (%)	8	79	6
Sips	r²	0.9966	0.9934	0.9965
	DS (%)	2	28	2
	HYBRID (%)	3	222	4
Redlich-Peterson	r²	0.9964	0.9866	0.9959
	DS (%)	4	16	2
	HYBRID (%)	11	175	6

Tabla 11-17. Funciones de error de los ajustes de las isotermas de MB sobre Syntal HSA 696.

		Syntal HSA 696		Syntal HSA 696 calcinado	
		30 °C	65 °C	30 °C	65 °C
Langmuir	r²	0.9168	0.9959	0.9942	0.9915
	DS (%)	8	2	3	3
	HYBRID (%)	57	3	59	80
Freundlich	r²	0.9807	0.9766	0.9386	0.9787
	DS (%)	4	5	10	5
	HYBRID (%)	16	18	748	210
Sips	r²	0.9935	0.9971	0.9950	0.9927
	DS (%)	1	2	3	3
	HYBRID (%)	16	2	60.6	81
Redlich-Peterson	r²	0.9813	0.9971	0.9951	0.9937
	DS (%)	4	5	3	4
	HYBRID (%)	15	21	58	215

